

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Desenvolvimento de formulações para
substratos flexíveis com base em materiais
renováveis***

Tese de Mestrado

de

Inês Joana Pinto Borges

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes



Orientador na FEUP: Doutor Manuel Fernando Ribeiro Pereira

Orientador no CeNTI: Mestre Joana Branquinho



Departamento de Engenharia Química

Fevereiro de 2015

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus orientadores, Doutor Manuel Fernando Pereira e Mestre Joana Branquinho, por se disponibilizarem a orientar a minha tese e pela disponibilidade e interesse que demonstraram no decorrer deste semestre.

Agradeço ao CeNTI, na pessoa do Engenheiro Braz Costa, por ceder as instalações, materiais e equipamentos que tornaram possível a realização deste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, por possibilitar a realização de ensaios FTIR.

Ao Nelson Cardoso e à Ana Rute Sampaio por me auxiliarem na realização de ensaios de microscopia e viscosimetria. À Bruna Moura que me acompanhou na realização de ensaios de TGA e DSC e que tantas vezes se mostrou disponível.

Um grande obrigada à Anabela Carvalho, que acompanhou o meu trabalho desde o primeiro dia, pela amizade, pelo tempo, paciência e dedicação, que foram essenciais.

À Ana Rita, Maria João, Bárbara, Laura, Vanessa, Rita, Eva e Pedro, os meus estagiários preferidos, pelo grupo unido e divertido que somos, esta experiência tornou-se ainda melhor graças a vocês.

Ao Pedro que é, acima de tudo, o meu melhor amigo, pelo carinho, apoio e paciência que sempre demonstrou. À Joana Ventura e ao Miguel Silva porque não há quem me perceba como eles. A todos os meus amigos que acreditam em mim.

À Mariana Rebelo, que tantas vezes passou por Inês, por ter sido uma grande amiga, por estar sempre presente e disponível e por me acompanhar nesta etapa tão importante.

Aos meus primos Paula, Marco, Edgar, aos meus tios Célia e António Alberto e a toda a minha família que está sempre comigo nos bons e maus momentos.

À pequena Mariana, o meu grande tesouro, que me ensina todos os dias como é importante manter parte de mim criança.

O maior agradecimento de todos vai para os meus pais, Helena e Higino, e para a minha irmã, Sílvia, por todos os sacrifícios que fizeram por mim, pela educação que me deram e por estarem sempre ao meu lado, a eles devo tudo o que tenho e tudo o que sou hoje!

A todos, MUITO OBRIGADA!

Resumo

A crescente consciencialização ambiental aliada a aspetos económicos vem reforçar a necessidade da diminuição da dependência do petróleo e dos seus derivados, substituindo-os por matérias-primas renováveis. Com este projeto pretende-se acompanhar esta tendência de sustentabilidade através do desenvolvimento de formulações poliméricas para obtenção de revestimento flexíveis, com inclusão de materiais de base renovável. O polímero de base escolhido para este estudo foi o poliuretano.

Os revestimentos de base poliuretano são comumente utilizados em setores industriais e de mercado com elevados requisitos de qualidade, sendo que os materiais desenvolvidos com base em materiais renováveis deverão manter ou melhorar as suas propriedades e performance. Os materiais de base renovável selecionados para este estudo foram a cortiça e a α -celulose.

Desta forma, foram estudadas duas abordagens à problemática descrita. A primeira delas consistiu na síntese do poliuretano, começando por se fazer um estudo de otimização da reação. Posteriormente, este produto foi aditivado com α -celulose numa percentagem de aditivação máxima de 5 %. Através de análise térmica, foi possível concluir que o material produzido é termicamente estável até uma temperatura igual a 250 °C.

Relativamente à segunda abordagem, foram desenvolvidas formulações com base em dispersões aquosas de poliuretano comerciais: *Impranil® DLN-SD* e *Impranil® DLH*. Foi realizado um estudo das condições de cura para os filmes preparados a partir destas formulações, com vista à obtenção de filmes sem defeitos. Foram preparadas séries de formulações testando o uso de dois agentes reticulantes diferentes (*Meikanate TP-10* e *Imprafix® 2794 XP*), variando o material de base renovável (cortiça ou α -celulose) e a sua percentagem de incorporação no polímero de base (2,5 % a 10 %).

Através da metodologia utilizada, foi possível, em primeiro lugar, obter filmes flexíveis e com uma incorporação de materiais de base renovável nas formulações de 5 %. Após caracterização térmica e mecânica dos filmes preparados, foi possível concluir que a aditivação de formulações com materiais de base renovável não altera significativamente as propriedades do polímero base. Os materiais caracterizados mostraram ser termicamente estáveis até uma temperatura de 200 °C, podendo ser aplicados a uma larga gama de processos industriais convencionais até uma temperatura próxima desta.

Palavras-Chave: poliuretano, formulações poliméricas, revestimentos poliméricos, α -celulose, cortiça.

Abstract

The steadily growing environmental awareness has lately been reinforced by economical issues, thus highlighting the need to curb our dependence on carbon-based fuel sources and to replace them by renewable raw materials. This project aims at following that sustainability trend by developing polymeric formulations based on renewable materials, in order to obtain flexible coatings. Polyurethane has been chosen as the base polymer for this study.

The polyurethane-based coatings are commonly used in highly demanding industrial and market areas. The products developed from renewable materials should keep or improve their properties and performance. The renewable materials selected were cork and α -cellulose.

Thus, two approaches have been made to this subject. The first consisted of the polyurethane synthesis, accompanied by an optimization study of the reaction. Further on, α -cellulose was added to this product at a maximal percentage of 5 %. Through thermal analysis performed, it was concluded that the material produced is thermally stable at temperatures up to 250 °C.

As for the second approach, formulations have been developed based on commercial polyurethane aqueous dispersions: *Impranil® DLN-SD* and *Impranil® DLH*. A study of the curing conditions of the films prepared from these formulations has been conducted so as to obtain flawless films. A series of formulations have been prepared testing the use of two different crosslinking agents (*Meikanate TP-10* and *Imprafix® 2794 XP*) alternately on cork and α -cellulose and varying their incorporation percentage in the base polymer.

Through this methodology we have been able to obtain, firstly, flexible films with a 5 % incorporation of renewable materials in the formulations. After a thermal and mechanical characterization of the prepared films it was concluded that the addition of renewable base materials to formulations does not change the properties of the base polymer significantly. The outcoming materials have turned out to be thermally stable at temperatures up to 200 °C, thus enabling their application to a wide range of conventional industrial processes at such temperatures.

Keywords: polyurethane, polymeric formulations, polymeric coatings, α -cellulose, cork.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Índice

Índice de Figuras.....	iv
Índice de Tabelas	vi
1 Introdução.....	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2 Contributos do Trabalho	1
1.3 Organização da Tese	2
2 Contexto e Estado da Arte	3
2.1 Revestimentos flexíveis.....	3
2.2 Revestimentos de Poliuretano	3
2.2.1 Poliuretano	4
2.2.1.1 Isocianatos	5
2.2.1.2 Polióis	6
2.2.1.3 Formulação de Poliuretanos.....	7
2.3 Materiais de Base Renovável	7
2.3.1 Celulose.....	9
2.3.1.1 Alfa-celulose.....	10
2.3.2 Cortiça	11
3 Materiais e Métodos.....	13
3.1 Materiais	13
3.2 Métodos	14
3.2.1 Formulações com base em PU sintetizado	14
3.2.1.1 Síntese de poliuretano	14
3.2.1.2 Preparação de formulações aditivadas com materiais de base celulose e respetivos filmes	15
3.2.2 Formulações com base em dispersões de PU comerciais	15
3.2.2.1 Preparação das formulações aditivadas com materiais de base celulose e respetivos filmes	15

3.2.3	Métodos de Caracterização	16
3.2.3.1	Análise do Tamanho de Partículas.....	16
3.2.3.2	Viscosimetria	16
3.2.3.3	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	17
3.2.3.4	Microscopia Ótica	17
3.2.3.5	Termogravimetria.....	17
3.2.3.6	Análise Mecânica Dinâmica.....	17
3.2.3.7	Calorimetria Diferencial de Varrimento	18
4	Resultados e Discussão	19
4.1	Formulações com base em PU sintetizado	19
4.1.1	Síntese de poliuretano.....	19
4.1.2	Incorporação de materiais de base renovável.....	21
4.1.3	Análise térmica dos filmes	22
4.1.3.1	Calorimetria Diferencial de Varrimento	22
4.1.3.2	Termogravimetria.....	23
4.2	Formulações com base em dispersões de PU comerciais.....	24
4.2.1	Estudo das condições de cura.....	25
4.2.2	Preparação de formulações com base em dispersões de PU comerciais aditivadas com materiais de base renovável	26
4.2.2.1	Viscosimetria	28
4.2.2.2	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	29
4.2.2.3	Microscopia Ótica	32
4.2.2.4	Termogravimetria.....	37
4.2.2.5	Análise Dinâmica Mecânica.....	39
4.2.2.6	Calorimetria Diferencial de Varrimento	42
5	Conclusões.....	43
5.1	Objetivos Realizados	44
5.2	Limitações e Trabalho Futuro	44

Referências	46
Anexo A - Imagens das amostras dos filmes aditivados obtidos	51
Anexo B - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	53

Índice de Figuras

FIGURA 1 - MERCADO GLOBAL DE PU, POR CLASSE DE PRODUTO (2010), ADAPTADO DE (MARKETSANDMARKETS, 2011).	4
FIGURA 2 - REAÇÃO GERAL DE FORMAÇÃO DO POLIURETANO, ADAPTADO DE (PHILLIPS, BROWN, BEAN, & SIGLER, 2000).	5
FIGURA 3 - REAÇÃO GERAL DO GRUPO ISOCIANATO COM DIFERENTES REAGENTES, ADAPTADO DE (CHATTOPADHYAY & RAJU, 2007).	6
FIGURA 4 - ESTRUTURA DA FIBRA DE CELULOSE, ADAPTADO DE (LAVOINE, DESLOGES, DUFRESNE, & BRAS, 2012).	9
FIGURA 5 - REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DA GLUCOSE A CELULOSE, ADAPTADO DE (EASYCHEM, 2013).	10
FIGURA 6 - ESPECTRO DE FTIR-ATR DOS PRODUTOS DE REAÇÃO DE SÍNTESE DO PU: I) PUR1: PRODUTO DA REAÇÃO 1; II) PUR2: PRODUTO DA REAÇÃO 2; III) PUR3: PRODUTO DA REAÇÃO 3; IV) PUR4: PRODUTO DA REAÇÃO 4.	20
FIGURA 7 - VARIAÇÃO DO FLUXO DE CALOR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A AMOSTRA PU SINTETIZADO (PUR3).	22
FIGURA 8 - TERMOGRAMAS OBTIDOS COM A ANÁLISE DOS FILMES DAS FORMULAÇÕES PUR3_05 E PUR3.	23
FIGURA 9 - ESPECTROS DE FTIR-ATR DAS FORMULAÇÕES DE CONTROLO.	30
FIGURA 10 - ESPECTROS DE FTIR-ATR DOS FILMES DAS FORMULAÇÕES CONTENDO <i>IMPRAFIX® 2794 XP</i>	31
FIGURA 11 - ESPECTROS DE FTIR-ATR DOS FILMES DAS FORMULAÇÕES CONTENDO <i>MEIKANATE TP-10</i>	31
FIGURA 12 - ANÁLISE EM MICROSCÓPIO ÓTICO, COM LUZ REFLETIDA, DA SUPERFÍCIE DOS FILMES: A.1) CONTROLO_F00, LADO SUPERIOR; A.2) CONTROLO_F00, LADO INFERIOR; B.1) F02_Ix, LADO SUPERIOR; B.2) F02_Ix, LADO INFERIOR; C.1) F02_CIx, LADO SUPERIOR; C.2) F02_CIx, LADO SUPERIOR.	33
FIGURA 13 - ANÁLISE EM MICROSCÓPIO ÓTICO, COM LUZ TRANSMITIDA, DO INTERIOR DOS FILMES: A.1) CONTROLO_F01, SEM AGENTE RETICULANTE; A.2) CONTROLO_F02, CONTENDO <i>MEIKANATE TP-10</i>	34
FIGURA 14 - ANÁLISE EM MICROSCÓPIO ÓTICO, COM LUZ TRANSMITIDA, DO INTERIOR DOS FILMES CONTENDO <i>MEIKANATE TP-10</i> : A.1) F01_CM-2, COM 2,5 % A-CELULOSE; A.2) F02_CM-2, COM 5 % DE A-CELULOSE; B.1) F01_CM-2, COM 2,5 % DE CORTIÇA; B.2) F02_CM-2, COM 5 % DE CORTIÇA.	35
FIGURA 15 - ANÁLISE EM MICROSCÓPIO ÓTICO, COM LUZ TRANSMITIDA, DO INTERIOR DOS FILMES CONTENDO <i>IMPRAFIX® 2794 XP</i> : A.1) F01_Ix, COM 2,5 % A-CELULOSE; A.2) F02_Ix, COM 5 % DE A-CELULOSE; B.1) F01_CIx, COM 2,5 % DE CORTIÇA; B.2) F02_CIx, COM 5 % DE CORTIÇA.	36
FIGURA 16 - TERMOGRAMAS OBTIDOS COM A ANÁLISE DOS FILMES DAS FORMULAÇÕES DE CONTROLO.	37
FIGURA 17 - TERMOGRAMAS OBTIDOS COM A ANÁLISE DOS FILMES DAS FORMULAÇÕES ADITIVADAS COM A-CELULOSE E CORTIÇA, CONTENDO <i>IMPRAFIX® 2794 XP</i>	38
FIGURA 18 - VARIAÇÃO DO MÓDULO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DOS FILMES DAS FORMULAÇÕES DE CONTROLO F00 E F02.	40
FIGURA 19 - VARIAÇÃO DO MÓDULO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA, PARA OS FILMES DAS FORMULAÇÕES ADITIVADAS COM A-CELULOSE E CORTIÇA, CONTENDO <i>IMPRAFIX® 2794 XP</i>	41
FIGURA 20 - VARIAÇÃO DO FLUXO DE CALOR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA OS FILMES DAS FORMULAÇÕES DE CONTROLO. AS CURVAS A TRACEJADO CORRESPONDEM AO SEGUNDO AQUECIMENTO, E A CHEIO CORRESPONDEM À FASE DE ARREFECIMENTO.	42
FIGURA 21 - AMOSTRAS DOS FILMES DAS FORMULAÇÕES ADITIVADAS COM A-CELULOSE (2,5 % A 10 %), CONTENDO <i>IMPRAFIX® 2794 XP</i>	51

FIGURA 22 - AMOSTRAS DOS FILMES DAS FORMULAÇÕES ADITIVADAS COM CORTIÇA (2,5 % A 10 %), CONTENDO	
<i>IMPRAFIX® 2794 XP</i>	51
FIGURA 23 - AMOSTRAS DOS FILMES DAS FORMULAÇÕES ADITIVADAS COM A-CELULOSE (2,5 % A 10 %), CONTENDO	
<i>MEIKANATE TP-10</i>	51
FIGURA 24 - AMOSTRAS DOS FILMES DAS FORMULAÇÕES ADITIVADAS COM CORTIÇA (2,5 % A 10 %), CONTENDO	
<i>MEIKANATE TP-10</i>	52
FIGURA 25 - FILME PREPARADO A PARTIR DO PU SINTETIZADO, ADITIVADO COM A-CELULOSE (5 %) (PUR3_05)	52
FIGURA 26 - ESPECTROS DE FTIR-ATR DOS FILMES DAS FORMULAÇÕES ADITIVADAS COM A-CELULOSE, CONTENDO	
<i>IMPRAFIX® 2794 XP</i>	53
FIGURA 27 - ESPECTROS DE FTIR-ATR DOS FILMES DAS FORMULAÇÕES ADITIVADAS COM CORTIÇA, CONTENDO	
<i>IMPRAFIX® 2794 XP</i>	53
FIGURA 28 - ESPECTROS DE FTIR-ATR DOS FILMES DAS FORMULAÇÕES ADITIVADAS COM A-CELULOSE, CONTENDO	
<i>MEIKANATE TP-10</i>	54
FIGURA 29 - ESPECTROS DE FTIR-ATR DOS FILMES DAS FORMULAÇÕES ADITIVADAS COM CORTIÇA, CONTENDO	
<i>MEIKANATE TP-10</i>	54

Índice de Tabelas

TABELA 1 - DESCRIÇÃO DOS REAGENTES USADOS NA SÍNTESE DO POLIURETANO.	13
TABELA 2 - DESCRIÇÃO DOS COMPONENTES USADOS NAS FORMULAÇÕES COM BASE EM DISPERSÕES DE POLIURETANO COMERCIAIS.	13
TABELA 3 - DESCRIÇÃO DOS MATERIAIS DE BASE RENOVÁVEL USADOS NA ADITIVAÇÃO DAS FORMULAÇÕES COM BASE EM PU SINTETIZADO E NAS FORMULAÇÕES COM BASE EM DISPERSÕES DE PU COMERCIAIS.	13
TABELA 4 - CONDIÇÕES DE REAÇÃO DAS REAÇÕES DE SÍNTESE DE PU.	14
TABELA 5 - FORMULAÇÕES DE PU ADITIVADAS COM A-CELULOSE.	21
TABELA 6 - FORMULAÇÕES DE PU PREPARADAS COM MODIFICAÇÃO DO CICLO DE CURA.	25
TABELA 7 - FORMULAÇÕES DE PU ADITIVADAS COM A-CELULOSE E CORTIÇA.	26
TABELA 9 - FORMULAÇÕES COM BASE EM DISPERSÕES DE PU COMERCIAIS ADITIVADAS COM A-CELULOSE E CORTIÇA, CONTENDO <i>IMPRAFIX® 2794 XP</i>	27
TABELA 10 - FORMULAÇÕES COM BASE EM DISPERSÕES DE PU COMERCIAIS ADITIVADAS A-CELULOSE E CORTIÇA, CONTENDO <i>MEIKANATE TP-10</i>	27
TABELA 11 - VISCOSIDADE DAS FORMULAÇÕES SELECIONADAS.	28

Notação e Glossário

$T_{\text{reação}}$	Temperatura de reação	°C
$t_{\text{reação}}$	Tempo de reação	min
m	Massa	g
V	Volume	mL
$v_{\text{rotação}}$	Velocidade de rotação	rpm
d_p	Diâmetro da partícula	µm
T_{pico}	Temperatura de pico	°C
μ	Viscosidade	cP
E'	Módulo Elástico	GPa

Lista de siglas

PU	Poliuretano
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
TGA	Termogravimetria
DMA	Análise Mecânica Dinâmica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varrimento
HDI	Hexametileno Diisocianato
TDI	Tolueno Diisocianato
H ₁₂ MDI	4,4'-metileno bis(ciclohexil isocianato)
IPDI	Isoforone Diisocianato
MDI	Metileno-fenil Diisocianato
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
NFC	Nanofibras de Celulose
MFC	Microfibras de Celulose
NCC	Nanocristais de Celulose
PEG	Polietilenoglicol
PDO	2,2-dimetil-1,3-propanediol
DBTDL	Dilaurato de Dibutilestanho
DMF	N,N-Dimetilformamida
ATR	Reflexão Total Atenuada
ID	Identificação
PET	Polietilenotereftalato

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Um dos grandes desafios da comunidade científica é a produção de materiais poliméricos de base renovável. A crescente consciencialização ambiental aliada a aspetos económicos vem reforçar a necessidade da diminuição da dependência do petróleo e dos seus derivados, substituindo-os por matérias-primas renováveis.

Os materiais poliméricos fazem parte da nossa vida quotidiana. As suas propriedades, a fácil manipulação e a diversidade de aplicações possíveis fazem deles uma das classes de materiais mais usados. Fibras, revestimentos, embalagens e espumas são apenas alguns exemplos de aplicações. A redução do impacto ambiental destes materiais, de forma a garantir a sua sustentabilidade, leva à necessidade de introduzir uma fração renovável na sua formulação.

Nesse contexto, o objetivo do presente trabalho é o desenvolvimento de formulações para revestimentos poliméricos flexíveis incluindo materiais de base renovável.

A base da formulação a estudar é o poliuretano, com inclusão de celulose (α -celulose) e de cortiça. Os substratos/filmes obtidos serão posteriormente analisados em termos das suas propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas, com recurso a técnicas de caracterização tais como, viscosimetria, FTIR (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier), microscopia ótica, TGA (termogravimetria), DMA (análise mecânica dinâmica) e DSC (calorimetria diferencial de varrimento).

A introdução deste tipo de materiais de base renovável visa a obtenção de materiais com propriedades melhoradas, assegurando, em simultâneo, uma boa performance. Espera-se assim contribuir para o desenvolvimento de uma nova classe de materiais poliméricos economicamente competitivos relativamente aos demais existentes obtidos a partir de materiais de base petrolífera.

1.2 Contributos do Trabalho

O trabalho desenvolvido encontra-se inserido na área de materiais poliméricos, uma das mais versáteis em termos industriais e em contínuo desenvolvimento. O CeNTI (Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes) é um membro ativo no desenvolvimento e integração de tecnologias e soluções inovadoras, que permitem dar resposta às necessidades atuais da indústria.

Embora já existam trabalhos desenvolvidos nesta área, o presente estudo revela-se inovador pelo facto de permitir um aproveitamento de materiais de base renovável, abundantemente disponíveis na natureza, sem que seja necessário modificá-los. Espera-se, por isso, contribuir

para a criação de novos materiais, oferecendo alternativas promissoras e competitivas relativamente aos produtos já existentes.

1.3 Organização da Tese

Para facilitar a exposição do trabalho desenvolvido, esta tese encontra-se dividida em vários capítulos.

O capítulo 1 permite introduzir o tema desenvolvido, identificando os principais objetivos do trabalho e os motivos que justificam o estudo desta temática.

No capítulo 2 é feita uma descrição do estado atual da área de estudo, sendo também apresentados alguns conceitos que servem de fundamento ao projeto.

O capítulo 3 refere-se aos materiais e métodos utilizados, fazendo uma descrição dos procedimentos experimentais e das técnicas adotadas. Neste capítulo descrevem-se ainda os métodos de caracterização a que se recorreu para caracterizar tanto os componentes das formulações como os produtos e revestimentos obtidos.

No capítulo 4 apresenta-se a descrição pormenorizada dos procedimentos seguidos, justificando-os convenientemente. São também apresentados e discutidos os resultados do estudo realizado e da análise que permite a caracterização dos materiais.

Finalmente, no capítulo 5 são apresentadas as principais conclusões do projeto, resumindo os resultados do trabalho elaborado. É feito um balanço dos resultados obtidos face aos objetivos propostos, permitindo enunciar as principais limitações e propostas para trabalhos futuros.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Revestimentos flexíveis

Um revestimento consiste numa camada ou mais camadas, aplicadas sobre um material, ou parte dele, com uma espessura adequada às propriedades finais pretendidas. Embora esteja em contínua evolução e inovação, a química dos revestimentos conserva a função fundamental de proteger um substrato (Trainham, 2006).

No que respeita aos substratos flexíveis, estes deverão poder ser submetidos a tensões mecânicas controladas sem que daí resulte a perda da sua forma original. Os desenvolvimentos realizados, com base em estudos relativos a esta matéria, têm em vista não só a sua performance como a melhoria da sua aparência, durabilidade, resistência química, resistência à água, à radiação UV, entre outros.

O mercado internacional de revestimentos, com uma produção anual de cerca de 42 milhões de toneladas em 2013, encontra as principais aplicações nas indústrias da construção, aeroespacial, automóvel e do mobiliário (World Paint & Coatings Industry Association, 2014; Bock, 2001).

Na indústria automóvel, por exemplo, são já utilizados substratos flexíveis em para-choques, painéis de enchimento e outras peças de acabamento exterior, permitindo reduzir os danos no caso de colisões ou impactos menores. A estas peças são aplicados revestimentos flexíveis, duráveis e com excelente aderência ao substrato (Miller, 1975). No interior do veículo são também utilizados em estofos, tapetes, volantes e encostos de cabeça, entre outros, permitindo melhorar o conforto do automóvel (ISOPA, 2014).

Os substratos flexíveis são também utilizados na produção de têxteis, produtos farmacêuticos, como adesivos com fármacos incorporados, vários tipos de embalagens (desde comida a cosméticos) e aerossóis, entre outros (Rollprint, 2014; Labeltechnology, 2013).

Dado o elevado potencial deste tipo de revestimentos é importante continuar a desenvolver sistemas cada vez mais eficientes e com aplicabilidade nas mais variadas áreas.

2.2 Revestimentos de Poliuretano

Os poliuretanos representam uma classe de polímeros muito versáteis. Criados pela primeira vez em 1938 por Otto Bayer, foram usados como revestimento em aeronaves durante a Segunda Guerra Mundial, embora em pequena escala (Seymour & Kauffman, 1992; Chattopadhyay & Raju, 2007).

O rápido desenvolvimento de novas aplicações assegurou uma posição de destaque no mercado e atualmente são utilizados em larga escala para produzir elastômeros, fibras, espumas, revestimentos, entre outros, Figura 1 (Bock, 2001).

A resistência à tração, à corrosão, à abrasão, a produtos químicos e solventes, bem como a flexibilidade a baixas temperaturas, são algumas características que tornam os polímeros deste tipo muito atrativos (ISOPA, 2014; Jalilian, Yeganeh, & Haghighi, 2010).

O mercado global de poliuretanos foi estimado, em termos de produção, em 13 650 milhões de toneladas em 2010, esperando-se que esta produção aumente para cerca de 18 mil milhões de toneladas até 2016. Em termos de receitas, isto corresponde a cerca de 33 mil milhões de dólares em 2010, com um crescimento até cerca de 55,5 mil milhões de dólares até 2016 (MarketsandMarkets, 2011).

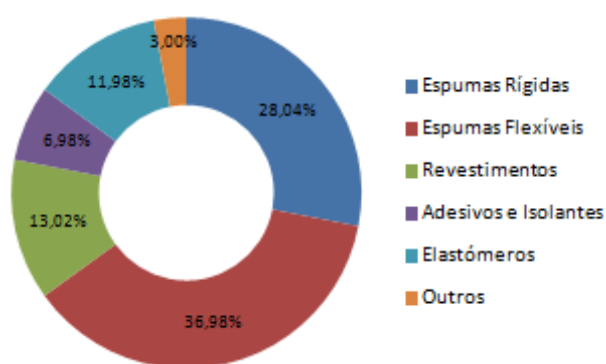


Figura 1 - Mercado Global de PU, por classe de produto (2010), adaptado de (MarketsandMarkets, 2011).

As espumas flexíveis e rígidas representam a maior fração de poliuretanos produzidos, com 36,98 % e 28,04 % do mercado global em 2010. Seguem-se os revestimentos de poliuretano, que representam 13,02 % do mercado global de produção deste produto para o mesmo ano (MarketsandMarkets, 2011).

Os revestimentos de base poliuretano são usados em setores de mercado com elevados requisitos de qualidade. Podem ser usados na indústria mobiliária e da madeira como revestimento de plásticos, têxteis, vidro e papel. Têm também aplicação na indústria da construção, proteção contra a corrosão e indústria automóvel. A larga gama de aplicações evidencia uma importante característica deste polímero: a variabilidade que resulta da sua química permite a sua aplicação a outros setores para além dos revestimentos (Bock, 2001).

2.2.1 Poliuretano

O poliuretano, de uma forma geral, pode ser preparado a partir da reação entre um di- ou poliál e um di- ou poliisocianato, na presença de um catalisador (Figura 2).



Figura 2 - Reação geral de formação do poliuretano, adaptado de (Phillips, Brown, Bean, & Sigler, 2000).

Esta reação é também denominada poliadição, dado que não existe eliminação de qualquer molécula durante a sua síntese (Challa, 1993). O produto formado tem elevado peso molecular e um grupo uretano característico (Huang, Chen, Lu, & Min, 2007).

Nas formulações de poliuretanos, o uso de um catalisador permite o avanço da reação a uma velocidade compatível com o processo de produção. Podem também ser usados agentes tensioativos (surfatantes) com a finalidade de melhorar a dispersão de componentes não homogêneos do sistema reacional. O uso de outros aditivos, tais como extensores de cadeia (agentes de cura), agentes reticulantes, retardadores de chama ou pigmentos é também usual, de forma a conferir características específicas ao material final (Kurth, Kurth, Turner, & Kreifels, 2009).

As propriedades do material final de poliuretano podem ser ajustadas de diversas formas. Por exemplo, pode modificar-se a sua formulação, variando a razão isocianato/poliól ou ajustando a quantidade de extensor de cadeia, ou reforçar-se a matriz do poliuretano com materiais compósitos tais como talco, mica, fibra de vidro, microfibras de celulose, entre outros (Seydibeyoglu & Oksman, 2007).

2.2.1.1 Isocianatos

Os isocianatos são compostos muito reativos, e por isso, quando combinados com outros compostos que possuam grupos funcionais do tipo hidroxilo (OH-) e amina (NH-), dão origem a diversos produtos químicos, conforme ilustrado na Figura 3.

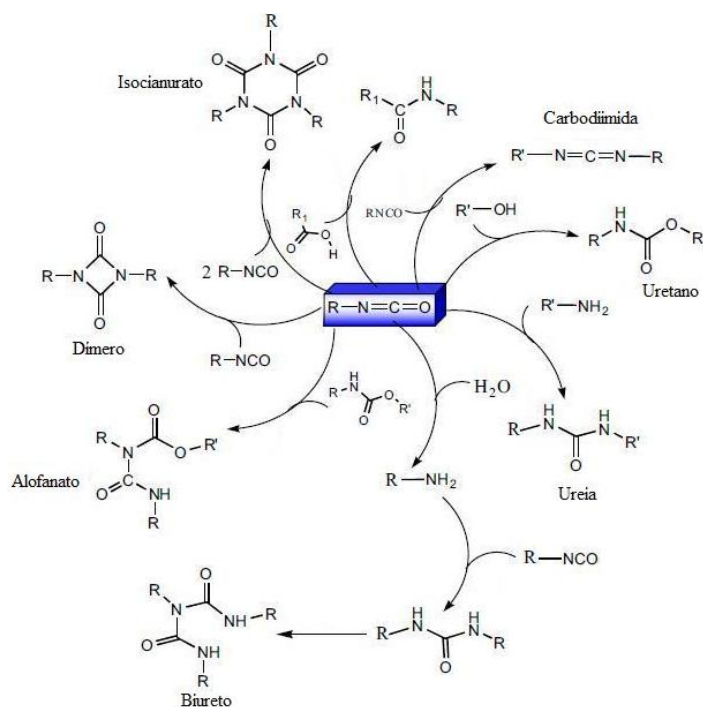


Figura 3 - Reação geral do grupo isocianato com diferentes reagentes, adaptado de (Chattopadhyay & Raju, 2007).

Os isocianatos usados para preparar PU devem ter dois ou mais grupos isocianato por molécula. Os mais usados à escala industrial são o hexametileno diisocianato (HDI), o tolueno diisocianato (TDI), 4,4'-metileno bis(ciclohexil isocianato) (H_{12} MDI), o isoforone diisocianato (IPDI), o metilenofenil diisocianato (MDI), entre outros (Chattopadhyay & Raju, 2007; Trainham, 2006; Bock, 2001).

A escolha do isocianato é feita de acordo com as propriedades finais do PU desejadas, dado que estas vão variar com o tipo e reatividade intrínseca do isocianato. Por exemplo, diisocianatos aromáticos permitem obter poliuretanos mais rígidos relativamente aos alifáticos. No entanto, mostram-se menos resistentes à oxidação e à radiação UV (Bock, 2001).

Os monómeros de base diisocianato podem ser classificados como substâncias tóxicas (Dow, 2014; Kathalewar, Sabnis, & D'Mello, 2014). Por essa razão, para que possam ser utilizados em aplicações industriais, estes monómeros devem ser modificados quimicamente para produzir poliisocianatos com maior peso molecular ou pré-polímeros, tornando-os compostos mais estáveis e menos tóxicos (Peters, 1970; Bock, 2001).

São exemplos de fabricantes destes compostos a Bayer, BASF, Dow® e a Lyondell, entre outros (Bayer, 2014; BASF, 2014; Dow, 2014).

2.2.1.2 Polióis

As propriedades de um revestimento de PU não são influenciadas unicamente pelo poliisocianato escolhido. A seleção de um co-reagente apropriado, neste caso um poliól

contendo dois ou mais grupos hidroxilo funcionais, permite variar as características-chave do revestimento, desde a flexibilidade e resistência química até à relação custo-eficiência. Por exemplo, os polióis com elevado peso molecular são usados para produzir poliuretanos flexíveis, enquanto os de baixo peso molecular dão origem a produtos de maior rigidez (Hager, Knight, Helma, & Argento, 1997).

Os polióis mais utilizados para preparar poliuretanos são os poliácridatos, poliésteres e poliéteres com grupos hidroxilo. São produtores industriais destes compostos a Bayer, BASF, Jäger, Akzo Nobel e a Dow® (Bayer, 2014; BASF, 2014; Dow, 2014).

2.2.1.3 Formulação de Poliuretanos

A formulação de PUs pode incluir, para além dos reagentes já referidos, aditivos que podem ou não interagir com o meio. A combinação de aditivos com o polímero permite alterar as suas propriedades, de forma mais ou menos extensa, dependendo da quantidade e do tipo de aditivo utilizado. São exemplos de aditivos os agentes reticulantes, agentes de expansão, extensores de cadeia (agentes de cura), retardadores de chama e pigmentos (Kurth, Kurth, Turner, & Kreifels, 2009).

Os agentes reticulantes são normalmente usados para promover a reticulação entre cadeias de polímeros, o que influencia as propriedades mecânicas do substrato final, enquanto que o uso de um agente de expansão influencia a sua densidade e rigidez (Kurth, Kurth, Turner, & Kreifels, 2009).

2.3 Materiais de Base Renovável

Os materiais de base renovável são produtos obtidos a partir de recursos renováveis e/ou biodegradáveis, como, por exemplo, o amido e a celulose.

Existe uma variedade de matérias-primas disponíveis no mercado para a síntese de poliuretanos, obtidas a partir de derivados do petróleo. Ao longo do tempo, o tipo de materiais/reagentes selecionados para aplicações industriais tem vindo a mudar. Atualmente, é imprescindível não só que os produtos sejam altamente resistentes e eficientes mas também que cumpram a legislação ambiental vigente. Dada a finitude da fonte petrolífera, e os impactos ambientais a ela associados, surge a necessidade de a substituir, utilizando recursos renováveis e de base natural (Anand, Kulkarni, & Gite, 2012). Com vista a contornar este problema, e dada a versatilidade de características dos materiais de base PU, nos últimos anos tem sido estudado o potencial da sua mistura com outros materiais.

Contudo a compatibilidade entre os vários componentes é determinante para garantir a performance e estabilidade do material final (Huang, Chen, Lu, & Min, 2007).

A introdução de materiais de base renovável nos produtos e aplicações de poliuretano tem vindo a ser explorada, não só para a aplicação em revestimentos mas também, por exemplo, em espumas e elastómeros (Guo, Demydov, Zhang, & Petrovic, 2002; Sonnenschein & Wendt, 2013). De entre os materiais renováveis destacam-se o amido, a celulose, óleos de soja, castanha de caju e derivados destes (Kathalewar, Sabnis, & D'Mello, 2014). O isocianato ou o poliól podem ser substituídos parcialmente por um destes materiais.

Estudos realizados demonstram que é possível produzir revestimentos a partir de recursos renováveis, química e fisicamente resistentes e com boas propriedades, diminuindo simultaneamente o seu custo. O desenvolvimento destes produtos oferece a possibilidade de reduzir o impacto ambiental e produzir revestimentos com baixo teor em compostos orgânicos voláteis (COVs) (Mannari & Massingill, 2006; Chattopadhyay & Raju, 2007).

*Green Polyurethane*TM foi o primeiro poliuretano híbrido, produzido industrialmente pela *Nanotech Industries*, sem recurso a isocianatos em qualquer das etapas de produção. Em vez disso, o polímero é formado a partir da reação entre oligómeros de ciclocarbonatos e de aminas primárias. Este novo poliuretano revelou-se mais resistente à degradação química, hidroliticamente mais estável, menos poroso e permeável, relativamente ao poliuretano convencional, e é aplicado em revestimentos e tintas (Nanotech Industries, 2014).

Os autores V. M. Mannari e J. L. Massingill descrevem o desenvolvimento de revestimentos de poliuretano, diminuindo a quantidade de um poliól de poliéster comercial e substituindo-o progressivamente por um éster fosfato derivado de óleo de soja. Concluiu-se que este material pode ser incorporado até 25 % do poliól de poliéster, sem comprometer as propriedades finais do filme. Uma vez analisadas as suas propriedades finais, a pesquisa demonstra que o uso daquele componente permite obter um produto de menor custo, menor quantidade de COVs, maior dureza e resistência a solventes (Mannari & Massingill, 2006). Também M. Jalilian *et al.* utilizaram óleos derivados de soja para preparar o poliól utilizado posteriormente para produzir PUs aplicados como isolantes elétricos. Os resultados deste estudo mostram que o produto final tem excelentes propriedades de isolamento térmico e elétrico (Jalilian, Yeganeh, & Haghighi, 2010).

M. Kathalewar *et al.* utilizaram o cardanol, derivado da castanha de caju, para produzir polióis com diferentes funcionalidades. Uma vez curados com agentes de reticulação de poliisocianato, foram aplicados a substratos metálicos. Os substratos obtidos têm boas propriedades mecânicas nomeadamente de dureza, impacto, tração e flexibilidade. Revelaram-se, para além disso, quimicamente resistentes, com boa estabilidade térmica e bom desempenho de anticorrosão (Kathalewar, Sabnis, & D'Melo, 2014).

A. Anand *et al.* utilizaram o sorbitol, um derivado da celulose, para a preparação de polióis de poliéster, posteriormente utilizados para produzir PUs a partir da sua reação com poliisocianatos. Os revestimentos de PU obtidos foram aplicados a amostras de aço. No

mesmo estudo, amostras contendo partículas de óxido de zinco (ZnO) foram também preparadas, com vista a estudar o melhoramento das propriedades. Todas as amostras obtidas demonstraram boa resposta a testes de resistência a impacto, flexibilidade e adesão (Anand, Kulkarni, & Gite, 2012).

Para além do poliuretano, também outros materiais poliméricos são já modificados, com inclusão de um material de base renovável, para produzir novos materiais “amigos do ambiente”, com as mais diversas aplicações. A Tetra Pack lançou recentemente uma nova embalagem de cartão, a Tetra Rex®, inteiramente produzida com materiais renováveis de base biológica, mais precisamente polietileno proveniente da cana-de-açúcar (Tetra Pak, 2014). A DuPont® comercializa uma gama de produtos que contêm materiais de base renovável. O DuPont™ Sorona® é constituído, 20 % a 37 % (em peso), por derivados do milho, originando um novo produto que permite substituir o propano-1,3-diol, derivado do petróleo. Outro exemplo é a gama DuPont™ Pro-Cote®, com produtos contendo entre 90 % a 100 % (em peso) de materiais derivados de soja (DuPont, 2007).

2.3.1 Celulose

A celulose é um polímero renovável, encontrado nas paredes celulares das plantas e a partir do qual é possível obter nanofibras de celulose (NFC), microfibras de celulose (MFC) e nanocristais de celulose (NCC) (Figura 4). É um polímero biodegradável, resistente, com elevado módulo de elasticidade e baixa condutividade térmica. Para além disso, representa uma fração significativa dos sub-produtos das indústrias da madeira e do papel, estando por isso disponível em grandes quantidades e a baixo custo (Auad, et al., 2011; Seydibeyoglu & Oksman, 2007; Lavoine, Desloges, Dufresne, & Bras, 2012).

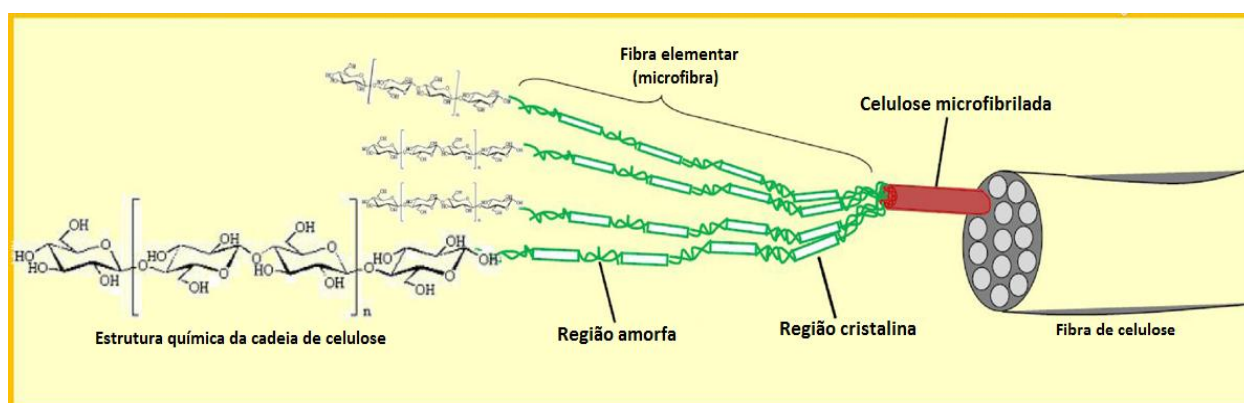


Figura 4 - Estrutura da fibra de celulose, adaptado de (Lavoine, Desloges, Dufresne, & Bras, 2012).

Quimicamente, a celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ (em que o grau de polimerização, n , pode variar entre 10 000 e 15 000), consiste na ligação de moléculas de β -glucose ($C_6H_{12}O_6$) ligadas entre si através de ligações glicosídicas entre a extremidade C1 do anel de uma molécula de glucose,

e a extremidade C4 do anel adjacente, Figura 5 (Zhou & Wu, 2012; Lavoine, Desloges, Dufresne, & Bras, 2012).

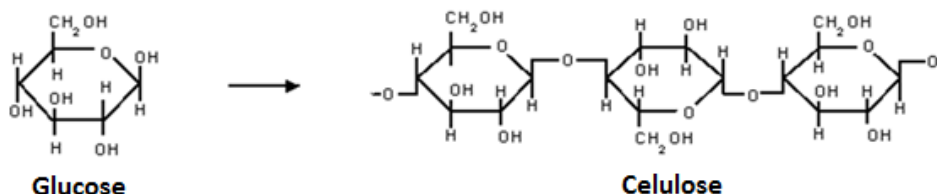


Figura 5 - Reação de polimerização da glucose a celulose, adaptado de (EasyChem, 2013).

A sua estrutura contém grupos hidroxilo ao longo da cadeia, que interagem fortemente entre si, fazendo com que a dissolução de celulose não seja uma tarefa fácil. Estas cadeias celulósicas podem funcionar como polióis, passíveis de reagir com outros grupos funcionais, nomeadamente os isocianatos, originando poliuretanos.

A interação dos grupos hidroxilo com compostos orgânicos e poliméricos permite formar ligações cruzadas ou que haja interação entre cadeias. A dispersão de celulose num polímero de base PU e, conseqüentemente, a miscibilidade entre ambos os componentes é potenciada, favorecendo as propriedades mecânicas do material final (Auad, et al., 2011).

Como exemplo de aplicação industrial de derivados de celulose pode referir-se a reação com o ácido nítrico, que é a base do processo de produção da celuloide, o primeiro polímero termoplástico fabricado industrialmente. Seguiram-se a produção, à escala industrial, de filamentos de celulose regenerada e da fibra de rayon (seda artificial). A produção em larga escala de éteres e ésteres de celulose permitiu ainda a obtenção de novos materiais para revestimentos, membranas, filmes, produtos farmacêuticos e alimentares, entre outros (Klemm, et al., 2011; Ruseckaite & Jiménez, 2011).

2.3.1.1 Alfa-celulose

Os derivados da celulose, de que são exemplos os ésteres de celulose, nanofibras e microfibras de celulose e nanocristais de celulose, que podem ser preparados com dimensões reduzidas, pelo seu carácter renovável, têm despertado grande interesse para serem usados como reforço de polímeros, com vista a melhorar as suas características mecânicas (Missoum, Belgacem, & Bras, 2013; Lavoine, Desloges, Dufresne, & Bras, 2012; Seydibeyoglu & Oksman, 2007).

A alfa-celulose é uma forma refinada e insolúvel da celulose, derivada de fontes naturais como, por exemplo, algodão ou polpa de madeira. Este produto, disponível no mercado em várias dimensões, é utilizado como aditivo funcional em diversas aplicações, tais como termoplásticos, adesivos, isolantes acústicos, materiais de construção e revestimentos à prova de fogo e água (CreaFill Fibers Corp., 2014).

Tal como foi referido anteriormente, com vista a ajustar as propriedades finais do substrato de poliuretano incrementando a sua sustentabilidade ambiental, a matriz do polímero pode ser reforçada por materiais de base renovável de interesse, obtendo-se desta forma materiais compósitos. O uso de alfa-celulose na matriz do polímero permite obter nanocompósitos com propriedades melhoradas relativamente às do polímero original.

Haghighat *et al.* estudaram a inclusão de alfa-celulose numa borracha de butadieno estireno. Foi comprovado que a adição de alfa-celulose permite melhorar a dureza, resistência à tração, abrasão e rutura do material (Haghighat, Khorasani, & Zadhoush, 2007).

Um estudo levado a cabo por Gironès *et al.* permitiu avaliar as propriedades mecânicas de uma matriz de um biopolímero termoplástico (baseado em amido), quando aditivado com “fibras alfa”, sendo estas constituídas maioritariamente por alfa-celulose. A percentagem de inclusão deste componente variou entre 5 % e 35 % (% m/m). Uma vez preparado, este material foi comparado com um compósito de polipropileno aditivado com outros materiais (madeira e fibra de vidro). A resistência à tração aumentou e a deformação na rutura diminuiu, com o aumento do teor de alfa-celulose (Gironès, Espinach, Pellicer, Tresserras, Alcalà, & Mutjé, 2013).

Para além da alfa-celulose, a incorporação de nanocristais e nanofibras de celulose têm demonstrado ser uma opção promissora para o fortalecimento de materiais poliméricos (Seydibeyoglu & Oksman, 2007; Li, Li, Xu, Wang, & Lin, 2012; Khelifa, Habibi, Benard, & Dubois, 2012; She, Zhang, Song, Lang, & Pu, 2013; Floros, et al., 2012).

2.3.2 Cortiça

A cortiça é um material de origem vegetal que constitui a casca dos sobreiros (*Quercus suber*). Este tecido vegetal é composto maioritariamente por suberina (45 %), um poliéster alifático natural, polissacarídeos (12 %), lenhina (27 %) e derivados desta (10 %). Estes componentes conferem ao material propriedades únicas que o distinguem dos demais: é leve, elástico, compressível, resistente ao atrito, impermeável e excelente isolante térmico e elétrico (Mohanty, Misra, & Drzal, 2005; Amorim, 2014).

Por ser facilmente trabalhada, a cortiça é a matéria-prima de eleição em diversos ramos da indústria. Embora a produção de rolhas e pavimentos de cortiça assuma uma posição de destaque, o seu uso é cada vez mais comum em setores industriais como o automóvel, aeronáutico, de componentes desportivos, decoração, alvenaria, calçado ou até mesmo farmacêutico. O número de aplicações tende a crescer com o aumento da investigação em torno deste material, permitindo a introdução de formas inovadoras do mesmo, de que são exemplo o tecido, fio e papel de cortiça (Amorim, 2014).

Contudo, nem toda a cortiça extraída pode ser utilizada no fabrico dos materiais acima referidos, principalmente se estes requererem elevados padrões de qualidade.

Adicionalmente, a indústria da cortiça produz desperdícios deste material (20-30 %) (Yona, et al., 2014), que é usualmente incinerado para valorização energética (Mohanty, Misra, & Drzal, 2005). Do ponto de vista económico é relevante para este setor um completo aproveitamento dos desperdícios de cortiça, sob a forma de pó ou matéria-prima obtidos após o processamento industrial.

Mohanty *et al.* refere o trabalho de Evtiouguina *et al.* acerca do uso de cortiça para produção de polióis. Conforme descrito, a cortiça é tratada com óxido de propileno, sob pressão e a temperatura elevada e na presença de hidróxido de potássio. O poliól sintetizado é um líquido viscoso e é usado para preparar espumas de poliuretano. Numa outra abordagem, os mesmos autores procederam à extração da suberina fazendo-a reagir quimicamente com MDI e TDI para a produção de PU. Contudo, o elevado custo de operação decorrente do uso de solventes torna estas práticas pouco viáveis industrialmente (Mohanty, Misra, & Drzal, 2005; Evtiouguina, et al., 2000).

Yona *et al.* estudaram o uso de pó de cortiça, um subproduto sem valor, para a produção de polímeros e/ou outros produtos químicos de valor acrescentado (Yona, et al., 2014).

Estudos levados a cabo por Ferreira *et al.* permitiram verificar que a suberina extraída da cortiça, é constituída maioritariamente por estruturas oligoméricas e poliméricas, que lhe conferem estabilidade térmica, abrindo novas perspetivas para o seu uso como macromonomero na síntese de materiais poliméricos (Ferreira, et al., 2013).

Devido à crescente utilização de poliuretanos em vários sectores industriais e ao elevado interesse na utilização de materiais de base renovável, o trabalho desenvolvido tem um grande impacto nos desenvolvimentos existentes. Apesar de vários trabalhos apresentarem resultados promissores em termos da performance dos materiais com incorporação de materiais de base renovável, todos estes estudos envolvem uma investigação muito fundamental e a pequena escala que necessita de grandes desenvolvimentos de forma a ter uma aplicação prática significativa.

O trabalho desenvolvido encontra-se por isso além do estado da arte existente, uma vez que contempla duas vertentes possíveis para a produção de revestimentos flexíveis com elevada performance. Mais interessante se torna este estudo quando se verifica que utiliza resíduos industriais (pó de cortiça) que atualmente estão a ser desaproveitados para a produção de materiais mais sustentáveis e com valor acrescentado.

3 Materiais e Métodos

O trabalho laboratorial realizado envolveu a preparação de revestimentos de base poliuretano com inclusão de materiais renováveis. Para esse efeito, desenvolveram-se duas abordagens distintas: i) a preparação, por reação, de um poliuretano ii) o desenvolvimento de formulações com base em dispersões comerciais de poliuretano. O produto de síntese e as formulações preparadas foram posteriormente aditivados com materiais de base renovável.

3.1 Materiais

Na reação de síntese do poliuretano foram usados reagentes comerciais com diferentes funcionalidades que estão dispostos na Tabela 1.

Tabela 1 - Descrição dos reagentes usados na síntese do poliuretano.

Componente	Funcionalidade	Produtor
Hexametileno diisocianato (HDI)	Isocianato	Sigma Aldrich®
Polietilenoglicol 2000 (PEG)	Macrodiol	Fluka
2,2-dimetil-1,3-propanediol (PDO)	Extensor de cadeia	Sigma Aldrich®
Dilaurato de dibutilestanho (DBTDL)	Catalisador	Sigma Aldrich®
N,N-dimetilformamida (DMF)	Solvente	Panreac

As formulações de poliuretano com base em dispersões de PU comerciais foram preparadas por mistura física dos componentes descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Descrição dos componentes usados nas formulações com base em dispersões de poliuretano comerciais.

Componente	Funcionalidade	Produtor
<i>Impranil® DLN-SD</i>	PU-poliéster alifático aniónico	Bayer®
<i>Impranil® DLH</i>	PU-poliéster alifático aniónico	Bayer®
<i>Meikanate TP-10</i>	Agente reticulante	Kowa
<i>Imprafix® 2794 XP</i>	Agente reticulante	Bayer®
<i>IGEPAL® CO-630</i>	Agente dispersante	Sigma Aldrich®
<i>CELLOSIZETM hydroxyethyl cellulose</i>	Agente espessante	Dow® Company

A aditivação das formulações com base no PU sintetizado e nas dispersões de PU comerciais foram aditivadas com os materiais descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Descrição dos materiais de base renovável usados na aditivação das formulações com base em PU sintetizado e nas formulações com base em dispersões de PU comerciais.

Componente	Funcionalidade	Produtor
α -celulose	Material de base renovável	Sigma Aldrich®
Cortiça	Material de base renovável	Resíduo Industrial

3.2 Métodos

3.2.1 Formulações com base em PU sintetizado

3.2.1.1 Síntese de poliuretano

O método experimental usado para sintetizar o poliuretano é baseado no procedimento descrito por Rashmi *et al.* (Rashmi, Rusu, Prashantha, Lacrampe, & Krawczak, 2013), tendo sido feitas algumas adaptações. O procedimento seguido foi dividido em três fases:

- I. Mistura dos polióis e catalisador: 9 g de PEG e 1,06 g de PDO são pesados individualmente e adicionados a um balão de fundo redondo, juntamente com 2×10^{-3} mL do catalisador, DBTDL.
- II. Fusão dos sólidos: A mistura anterior é colocada no banho de óleo, com agitação magnética, até à fusão completa dos componentes (obtenção de uma mistura homogênea).
- III. Adição do isocianato/Síntese do PU: 3 mL de HDI são adicionados à mistura anterior. Considera-se que a reação tem início no momento em que o HDI começa a ser adicionado.

Este procedimento foi otimizado com vista ao estudo das condições de síntese para a obtenção do produto final desejado. Assim, na fase II foi testada a ausência e a adição de DMF à mistura, com vista a promover a sua homogeneização. As diferentes condições de reação encontram-se descritas na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições de reação das reações de síntese de PU.

ID	Condições de Reação
Reação 1	<ul style="list-style-type: none"> • $T_{\text{reação}}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{rotação}}=200\text{ rpm}$; • Atmosfera ambiente; • HDI adicionado de uma só vez.
Reação 2	<ul style="list-style-type: none"> • $T_{\text{reação}}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{rotação}}=200\text{ rpm}$; • Banho de óleo coberto (uniformiza $T_{\text{reação}}$); • Atmosfera ambiente; • HDI adicionado de uma só vez.
Reação 3	<ul style="list-style-type: none"> • $T_{\text{reação}}=45\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{rotação}}=200\text{ rpm}$; • Banho óleo coberto; • Atmosfera de azoto; • Adição de DMF para homogeneização da mistura PEG+PDO; • Adição de HDI por seringa, em 3 tomas, de 10 em 10 min.
Reação 4	<ul style="list-style-type: none"> • $T_{\text{reação}}=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $v_{\text{rotação}}=200\text{ rpm}$; • Atmosfera de azoto; • Sem adição de DMF; • Adição de HDI por seringa, em 3 tomas, de 10 em 10 min.

3.2.1.2 Preparação de formulações aditivadas com materiais de base celulose e respetivos filmes

Após o estudo das condições de reação de síntese de poliuretano, o produto sintetizado foi aditivado com α -celulose (5 %) por mistura física de ambos os componentes, procedendo-se, de seguida, à agitação magnética a 200 rpm por 30 minutos. Foi preparado um filme do produto sintetizado e do produto aditivado, por raclagem, com uma espessura húmida de 400 μm . De seguida foram sujeitos a um ciclo de cura térmica na estufa, a 80 °C, 100 °C, 120 °C e 150 °C, permanecendo 5 minutos em cada fase deste ciclo.

3.2.2 Formulações com base em dispersões de PU comerciais

3.2.2.1 Preparação das formulações aditivadas com materiais de base celulose e respetivos filmes

Começou por se fazer uma seleção dos componentes a integrar na formulação de base. Foram utilizadas duas dispersões aquosas de PU-poliéster alifático aniónico, com um teor de sólidos de 40 %. As formulações incluem também um agente espessante, um agente reticulante e um agente dispersante. Os materiais de base renovável selecionados para incorporação nas formulações foram a α -celulose e a cortiça.

Primeiramente, para a preparação da formulação, misturou-se a quantidade estabelecida de cada um dos componentes selecionados, num recipiente apropriado, procedendo-se de seguida à agitação dos mesmos. As tabelas que descrevem as formulações desenvolvidas podem ser encontradas nas secções 4.2.1 e 4.2.2 do capítulo de resultados e discussão. Neste ponto, foi previamente preparada uma solução aquosa do agente espessante de 5 % (% m/V) para introduzir na formulação.

Numa primeira abordagem à preparação de revestimentos a partir formulações com base em dispersões de PU comerciais, foram estudadas as condições de cura térmica das formulações preparadas, de forma a obter filmes sem defeitos.

Foram preparadas formulações preliminares aditivadas com α -celulose e os respetivos controlos, usando o *Meikanate TP-10* como agente reticulante e testando diferentes ciclos de cura. As formulações encontram-se descritas no capítulo de resultados e discussão (Tabela 6). Com base nos resultados obtidos, procedeu-se à preparação de formulações com base em dispersões de PU comerciais, aditivadas com diferentes materiais de base renovável: α -celulose e cortiça. A partir destas formulações foram preparados revestimentos, testando um ciclo de cura diferente. A Tabela 7, relativa a estas formulações, encontra-se na secção 4.2.1 do capítulo de resultados e discussão.

Uma vez estudadas as condições de cura térmica, foram preparadas formulações com base em dispersões de PU comerciais com inclusão de materiais de base renovável. Procedeu-se à mistura física de componentes, isto é, à aditivação das formulações selecionadas com materiais de base renovável. Os materiais de base renovável utilizados foram a cortiça e a α -celulose.

Outra variável estudada foi o tipo de agente reticulante usado, *Meikanate TP-10* ou *Imprafix® 2794 XP*.

Desta forma, foram preparadas séries de formulações variando o material de base renovável usado, a percentagem de incorporação neste material (2,5 % a 10 %) e o agente reticulante utilizado.

Uma vez preparadas as formulações, foram produzidos os respetivos revestimentos, por raclagem, com uma espessura húmida de 400 μm .

3.2.3 Métodos de Caracterização

As formulações preparadas, os poliuretanos sintetizados e os revestimentos obtidos foram caracterizados em termos de propriedades físico-químicas, térmicas e mecânicas, com vista a estudar as suas propriedades finais.

3.2.3.1 Análise do Tamanho de Partículas

As amostras de cortiça disponíveis foram analisadas em termos de tamanho de partículas recorrendo ao *Coulter® LS230*, com difração laser acima de 0,4 μm , em *Optical Mode*. Os resultados foram adquiridos no computador pelo *software Coulter® LS230*. Com este teste é possível conhecer a granulometria e dispersão de tamanhos de partícula de forma a prever a sua miscibilidade nas formulações.

3.2.3.2 Viscosimetria

Com vista à determinação da viscosidade das formulações com base em dispersões de PU comerciais com e sem aditivos, realizaram-se ensaios de viscosimetria. Desta forma é possível perceber o efeito da incorporação do aditivo na formulação base. Os ensaios foram realizados recorrendo a um viscosímetro rotacional (Brookfield), da *Fungilab*, à pressão atmosférica e a uma temperatura de 18,9 °C. Foi medida a viscosidade de formulações selecionadas, antes de preparar os respetivos filmes. Os *spindles* (L3 ou L4) imersos naqueles fluídos, bem como a respetiva velocidade de rotação, foram ajustados consoante as formulações testadas.

3.2.3.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

As formulações e os filmes preparados, bem como o poliuretano sintetizado, foram analisados recorrendo à espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com a finalidade de os caracterizar quimicamente.

Os ensaios relativos aos poliuretanos sintetizados foram executados usando o espectrómetro FTIR, *Perkin-Elmer 100*, acoplado com ATR (refletância total atenuada), em modo de transmitância, numa gama de comprimento de onda entre 650 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} , em 16 ciclos de varrimento, e com uma resolução de 4 cm^{-1} .

Os filmes preparados a partir das formulações com base em dispersões de PU comerciais aditivadas com materiais renováveis, bem como os respetivos controlos, foram analisados com recurso ao equipamento *Nicolet 510P FT-IR Spectrometer*, acoplado com ATR, em modo de transmitância, numa gama de comprimento de onda entre 650 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} , em 128 ciclos de varrimento e com uma resolução de 4 cm^{-1} .

3.2.3.4 Microscopia Ótica

A análise por microscopia ótica realizou-se no microscópio ótico *Leica DM2500*, com câmara digital *Leica DFC 420*. Obtiveram-se imagens dos filmes preparados a partir das formulações com base em dispersões de PU comerciais, aditivadas com cortiça e α -celulose, bem como os respetivos controlos. As imagens obtidas, com ampliações de 5x, com luz transmitida e luz refletida, foram posteriormente processadas recorrendo ao *software Leica Application Suite v. 3.1.0*. A análise à escala microscópica dos filmes permitiu avaliar as suas características de superfície que não são visíveis macroscopicamente.

3.2.3.5 Termogravimetria

Com vista a avaliar o efeito da aditivação com materiais de base renovável, quanto à sua estabilidade térmica, procedeu-se à análise por termogravimetria. Foram analisados os filmes obtidos a partir do PU sintetizado e os filmes obtidos a partir das formulações com base em dispersões de PU comerciais, ambos com e sem aditivação.

As análises foram realizadas no equipamento *Thermogravimetric Analyser Pyris*, da *Perkin Elmer*, em atmosfera de ar, a uma velocidade de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, num intervalo de temperaturas entre 23 e $700\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.2.3.6 Análise Mecânica Dinâmica

A análise mecânica dinâmica foi realizada com a finalidade de avaliar o efeito da aditivação com materiais de base renovável nas propriedades viscoelásticas dos filmes obtidos a partir

das formulações baseadas em dispersões de PU comerciais. Os ensaios foram realizados no equipamento *DMA 8000*, da *Perkin Elmer*, em *Tension Mode*, a uma frequência de 1 Hz, com um deslocamento de 0,05 mm, num intervalo de temperaturas entre -40 e 150 °C e a uma velocidade de varrimento de 10 °C/min.

3.2.3.7 Calorimetria Diferencial de Varrimento

Os ensaios de calorimetria diferencial de varrimento (DSC) foram realizados no equipamento *Diamond DSC* da *Perkin Elmer*, e, posteriormente, adquiridos e processados no *software Pyris 10.1*. Esta análise tem como objetivo avaliar o efeito do uso de agentes reticulantes nas propriedades térmicas dos filmes obtidos a partir das formulações com base em dispersões de PU comerciais. Foi também finalidade deste método de caracterização, avaliar as propriedades térmicas dos filmes obtidos a partir do poliuretano sintetizado.

Os ensaios foram efetuados recorrendo a um método interno do CeNTI, com base na norma ISO 11357-3_1997: “*Plastics Differential scanning calorimetry (DSC) - Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization*”. O programa de temperaturas teve por base os pressupostos descritos na norma mencionada, procedendo-se, inicialmente, a um período de aquecimento das amostras para eliminação da história térmica do material, seguido de um arrefecimento e de um segundo aquecimento. Foi efetuada, entre estas três fases, uma isotérmica no intervalo de temperaturas estipulado para os ensaios, durante 5 minutos para assegurar a estabilização do equipamento.

Os ensaios foram realizados num intervalo de temperaturas entre -50 e 160 °C, em atmosfera de azoto e a uma velocidade de varrimento igual a 20 °C/min.

4 Resultados e Discussão

4.1 Formulações com base em PU sintetizado

4.1.1 Síntese de poliuretano

A metodologia de síntese do poliuretano foi baseada no procedimento descrito por Rashmi *et al.* (Rashmi, Rusu, Prashantha, Lacrampe, & Krawczak, 2013), tendo sido feitas as adaptações descritas na Tabela 4 (secção 3.2.1.1). Uma vez que este PU deverá permitir a incorporação de materiais de base renovável, foi necessário realizar ajustes ao seu processo de síntese, tal como será explicado de seguida.

Na primeira reação, verificou-se que a fusão dos componentes sólidos da mistura é muito demorada, tornando todo o processo de síntese muito moroso. Assim, na Reação 2, o banho de óleo foi coberto por uma folha metálica de forma a manter uniforme a temperatura do meio reacional. Verificou-se que a fusão dos componentes sólidos foi mais rápida do que na Reação 1. Em ambas as reações, o HDI foi adicionado de uma só vez, considerando-se que a reação tem início no momento em que se começa a adição do isocianato. Verificou-se que, cerca de 3 minutos após a adição, o HDI reage extensivamente com os outros reagentes, impossibilitando a agitação, pelo que se considera que a reação está completa. Os produtos destas reações são sólidos.

No final da Reação 2, foram adicionados 5 mL de DMF ao produto final, ainda no banho de óleo, de forma a promover a dissolução do material, obtendo-se uma consistência de um gel. Esta amostra foi analisada por FTIR-ATR (ver Figura 6).

O facto de o isocianato reagir com água poderá ter influenciado a obtenção do produto final com dada consistência. No caso das reações 1 e 2, o isocianato foi adicionado ao meio reacional sob atmosfera não controlada, tendo estado, por isso, exposto à humidade atmosférica, sendo que a combinação destas condições resulta num produto final sólido.

Com vista a ultrapassar esta limitação, na Reação 3, utilizou-se atmosfera inerte (de azoto), de forma a diminuir a reatividade com a atmosfera de oxigénio, e foram adicionados 10 mL de solvente (DMF) para facilitar a homogeneização da mistura de PEG e PDO. A reação ocorreu a uma temperatura de 45 °C, e o HDI foi adicionado por meio de uma seringa, de forma faseada, de 10 em 10 minutos. Mais uma vez, o momento em que se inicia a adição do isocianato correspondeu ao momento inicial da reação. O tempo de reação foi de, aproximadamente, 35 minutos, ao longo dos quais se verificou um aumento progressivo de viscosidade com a adição de HDI. Obteve-se um polímero líquido viscoso. Com base no resultado obtido pode dizer-se que alterações introduzidas nesta reação levaram à obtenção

de um produto final com as características físicas desejadas, uma vez que se pretende fazer posteriormente a mistura deste PU com materiais de base renovável.

Na Reação 4 pretendeu estudar-se o efeito da ausência de solvente na fase de fusão da mistura de PEG e PDO, mantendo as condições da reação anterior e aumentando a temperatura do meio reacional para 60 °C. Verificou-se que a fusão dos sólidos, na fase II, foi muito demorada. Quanto ao tempo de reação, após a adição da primeira fração de HDI, foi muito reduzido, verificando-se o aparecimento de bolhas, fator que foi acentuado nas sucessivas adições, impossibilitando a agitação magnética, tendo-se obtido um sólido. A obtenção deste produto poderá ser justificada pelo aumento da temperatura no meio reacional.

Na Figura 6 encontram-se os espectros de FTIR-ATR obtidos para os produtos das reações (1-4) acima descritas, de forma a identificar os seus principais grupos funcionais, bem como o desaparecimento dos grupos isocianato característico desta tipologia de reações.

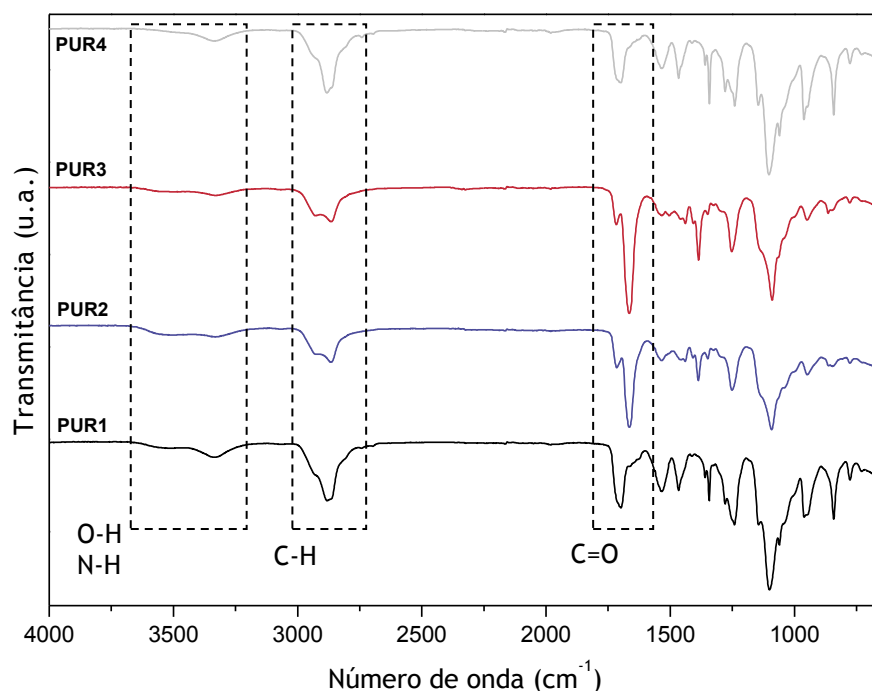


Figura 6 - Espectro de FTIR-ATR dos produtos de reação de síntese do PU: i) PUR1: produto da Reação 1; ii) PUR2: produto da Reação 2; iii) PUR3: produto da Reação 3; iv) PUR4: produto da Reação 4.

Através da análise da Figura 6, é possível observar a ausência da banda de vibração de alongamento do grupo isocianato (NCO) ao número de onda de 2270 cm^{-1} . Esta ausência permite verificar que o isocianato adicionado reagiu, não havendo monómero livre na mistura, o que sugere a conversão total dos reagentes no produto de base uretano. O grupo uretano é constituído por um grupo carbonilo ligado a um oxigénio e a um grupo amina. As ligações características do grupo uretano surgem no espectro de FTIR-ATR a número de onda de 1685 cm^{-1} (C=O), 1550 cm^{-1} (C-N) e 3350 cm^{-1} (C-O), vibrações de alongamento.

Pode também observar-se uma banda de absorção correspondente à vibração de alongamento C-H característica do grupo alquilo, que absorve no intervalo de número de onda de $2800\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$. Verifica-se ainda a presença de uma banda de intensidade média, para um número de onda de 1100 cm^{-1} característico da vibração de alongamento C-O, e outra banda de menor intensidade para 1250 cm^{-1} correspondente à vibração de deformação de aminas secundárias, ambos presentes no polímero sintetizado. Para um número de onda de 3330 cm^{-1} , observa-se a presença de uma banda de fraca intensidade que pode corresponder à vibração de alongamento N-H, mais evidente nas reações 1 e 4. Para números de onda mais elevados, até aos 3750 cm^{-1} , pode também ser verificada a prevalência das vibrações de alongamento do grupo hidroxilo, o que sugere vestígios dos polióis usados como reagentes ou de água (humidade atmosférica), no caso das reações 1 e 2.

4.1.2 Incorporação de materiais de base renovável

Com base no resultado obtido com o estudo das condições de síntese do poliuretano, verificou-se que a metodologia utilizada na Reação 3 seria a mais eficiente. Assim, foi produzida uma quantidade suficiente de polímero para proceder à sua aditivação com um material de base renovável. Foi incorporada uma percentagem de 5 % de α -celulose no PU sintetizado, através de mistura física dos dois componentes. A constituição da formulação é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Formulações de PU aditivadas com α -celulose.

ID	α -celulose (g)	α -celulose (% m/V)	m_{PU} (g)	IGEPAL® CO-630 (g)
PUR3_05	0,7	5	13	0,1

De forma a garantir uma mistura homogénea dos componentes, procedeu-se à agitação magnética da formulação. Após este tempo verificou-se que o método de agitação não era eficaz devido à elevada viscosidade observada, sendo, por isso, necessário proceder à agitação manual por intermédio de uma espátula.

Seguidamente, foram preparados revestimentos da formulação descrita (PUR3_05), e de uma formulação de controlo constituída somente pelo PU sintetizado (PUR3). Os filmes foram aplicados num substrato de vidro, por raclagem, com uma espessura húmida de $400\text{ }\mu\text{m}$, passando, se seguida, por um ciclo de cura térmica, já descrito na secção 3.2.1.2. Este ciclo

foi importante para promover a lenta evaporação da DMF utilizada como solvente durante a reação, uma vez que o seu ponto de ebulição ronda os 150 °C (Sigma-Aldrich, 2014). Contudo verificou-se que, após o ciclo de cura, não se obtém um filme coeso, não sendo possível destaca-lo do substrato onde foi aplicado. No Anexo A é possível observar uma imagem do filme preparado a partir das formulações e PUR3_05.

Deste estudo é possível verificar que o aditivo incorporado se encontra bem disperso por todo o filme, contudo o ciclo de cura usado não foi o suficiente ou o mais adequado para garantir a evaporação do solvente e permitir o destacamento do filme do substrato onde este se encontra.

4.1.3 Análise térmica dos filmes

4.1.3.1 Calorimetria Diferencial de Varrimento

O filme preparado a partir do poliuretano sintetizado na Reação 3 (sem aditivação) foi caracterizado por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) com a finalidade de avaliar as propriedades térmicas dos filmes obtidos. A primeira fase do ensaio correspondeu ao primeiro aquecimento, que permite eliminar a história térmica do material, pelo que não foi considerada para análise. Na Figura 7 apresentam-se as curvas de DSC obtidas durante as etapas de arrefecimento e segundo aquecimento efetuadas à amostra analisada.

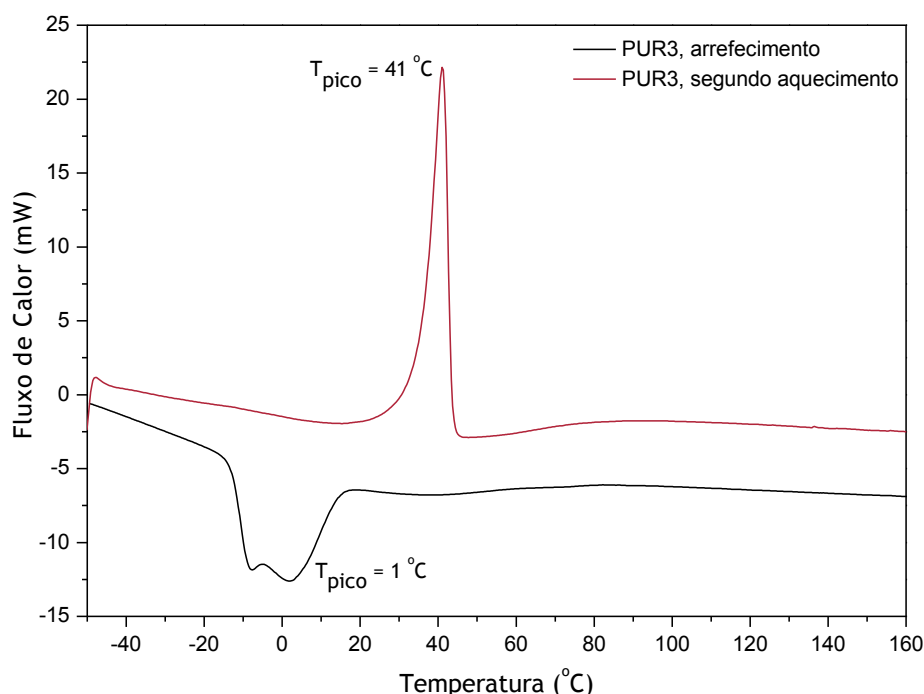


Figura 7 - Variação do fluxo de calor em função da temperatura para a amostra PU sintetizado (PUR3).

Na curva de DSC apresentada na Figura 7, na fase de arrefecimento, é visível um fenómeno exotérmico, cuja constituição sugere a sobreposição de dois fenómenos exotérmicos distintos. A temperatura do pico de maior intensidade observado é próxima de 1 °C. Por sua vez, para o

segundo aquecimento, verifica-se um fenómeno endotérmico bem definido, para uma temperatura de pico de 41 °C.

Os resultados obtidos e apresentados anteriormente não podem, no entanto, ser correlacionados de uma forma direta com os resultados de referência, uma vez que os reagentes de partida e o PU sintetizado não correspondem aos compostos do estudo realizado por Rashmi *et al.* (Rashmi, Rusu, Prashantha, Lacrampe, & Krawczak, 2013). Assim, seria necessário um estudo das propriedades térmicas dos reagentes de partida desta reação para concluir de forma mais assertiva acerca da sua influência na estabilidade térmica do produto de reação obtido.

4.1.3.2 Termogravimetria

A termogravimetria (TGA) permite aferir quanto à estabilidade térmica dos filmes, nomeadamente quais as temperaturas máximas às quais podem ser sujeitos sem que haja perda de massa significativa. Permite também avaliar o efeito da incorporação dos aditivos de base renovável na estabilidade térmica global dos filmes. Os filmes preparados (PUR3_05 e PUR3) foram analisados por termogravimetria, com vista à avaliação da sua estabilidade térmica. Na Figura 8 podem observar-se as curvas de TGA do produto de síntese com e sem adição de α -celulose, respetivamente. Tabela 5

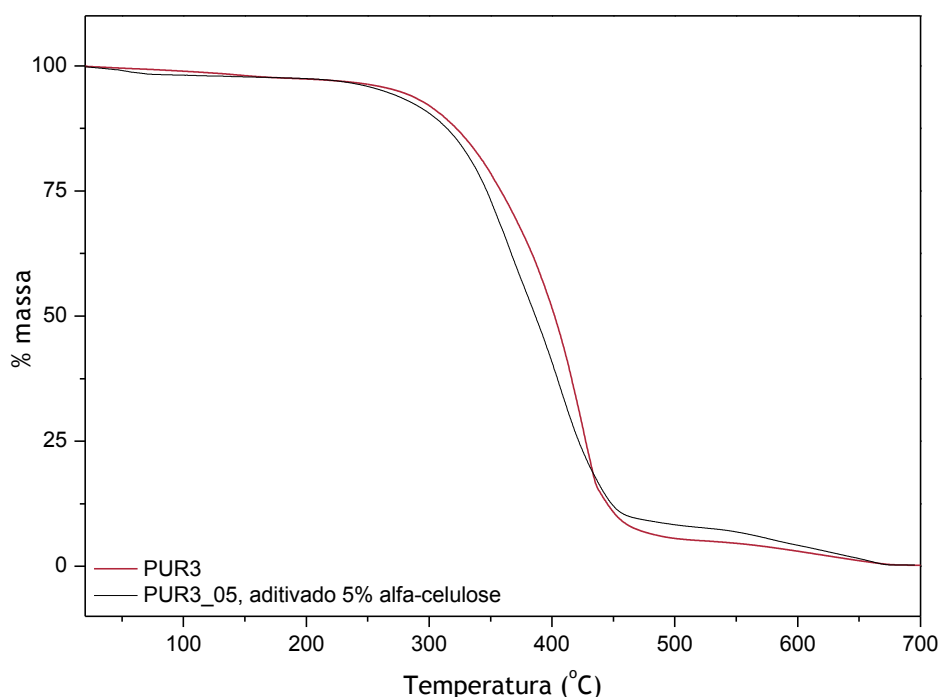


Figura 8 - Termogramas obtidos com a análise dos filmes das formulações PUR3_05 e PUR3.

A curva de TGA da amostra (PUR3) revela, aparentemente, duas zonas de degradação. A primeira zona de perda de massa, entre 365 °C e 435 °C, conduz à perda de cerca 79 % da sua massa inicial. A segunda zona de degradação ocorre entre 460 °C e 567 °C e corresponde à

perda de aproximadamente 3 % do material. No final do ensaio, a 700 °C, permanece uma percentagem de resíduo de 0,2 %.

Por sua vez, o produto de síntese aditivado com α -celulose (PUR3_05), perde 86 % da sua massa no intervalo de temperaturas entre 313 °C e 443 °C. Adicionalmente, 7 % da sua massa inicial é perdida no intervalo de temperatura entre 548 °C e 663 °C. No final do ensaio, a 700 °C, resta um resíduo de 0,3 %.

Pode concluir-se desta análise que ambas as amostras são termicamente estáveis até aos 250 °C, aproximadamente. A partir desta temperatura, os termogramas discutidos anteriormente (Figura 8) revelam que o filme da formulação aditivada com α -celulose (PUR3_05) é menos estável termicamente, até uma temperatura de 430 °C, aproximadamente. Para temperaturas superiores esta tendência reverte-se. No entanto, as diferenças observadas indicam que a α -celulose não altera de forma significativa a estabilidade térmica do polímero base.

4.2 Formulações com base em dispersões de PU comerciais

Numa primeira fase do trabalho, foram selecionadas, de entre várias dispersões comerciais de base poliuretano, as duas dispersões de PU a usar nas formulações deste estudo. De acordo com as respetivas especificações técnicas, estas dispersões permitem obter filmes com propriedades mecânicas distintas. Com vista a alargar a gama de variação das propriedades do material final, as formulações foram preparadas usando uma mistura das duas dispersões selecionadas. Desta forma, pretende-se que o material final apresente características de ambos os produtos.

As formulações preparadas incluem também um agente espessante (*CELLOSIZETM hydroxyethyl cellulose*) e um agente reticulante. O agente espessante confere ao material final consistência diminuindo assim as fissuras nos filmes, devido à evaporação da fase aquosa, durante o processo de cura. No que concerne ao agente reticulante, as formulações foram preparadas usando separadamente dois agentes reticulantes, sendo esta uma variável de estudo. Os agentes reticulantes selecionados, o *Imprafix® 2794 XP* e o *Meikanate TP-10*, contêm grupos isocianato bloqueados, que são ativados para temperaturas de cura de 120 e 150 °C, respetivamente. Os grupos isocianato, quando ativados, promovem a reticulação entre as cadeias do polímero. As cadeias poliméricas interligam-se entre si, por ligações covalentes, conferindo maior rigidez ao polímero. Finalmente, de forma a melhorar a dispersão dos materiais de base renovável, α -celulose e cortiça, nas formulações preparadas usou-se o agente dispersante *IGEPAL® CO-630*.

4.2.1 Estudo das condições de cura

Nos estudos preliminares para o desenvolvimento de formulações, considerou-se importante estudar o efeito das condições de cura térmica nas propriedades do filme obtido. A variação destas condições, para além de permitir aferir acerca da reticulação do polímero, possibilita a observação de defeitos na superfície do material curado. Para além de formulações de controlo preparadas, considerou-se também pertinente preparar as respetivas formulações aditivadas com um material de base renovável, tendo-se optado pela α -celulose. Este procedimento foi também útil para avaliar a mistura e dispersão da α -celulose na formulação de base.

Na Tabela 6 apresentam-se as formulações preliminares preparadas para o estudo das condições de cura.

Tabela 6 - Formulações de PU preparadas com modificação do ciclo de cura.

ID	α -celulose (g)	Cellosize (g)	Meikanate TP-10 (g)	Impranil® DLN-SD (g)	Impranil® DLH (g)
F3.1	0,60	2,0	1,0	8,0	2,0
Controlo 1.1	-	-	1,5	15,0	-
Controlo 2.1			1,5	-	15,0
Controlo 3.1			3,5	28,0	7,0

Procedeu-se à agitação magnética das formulações preparadas, a 200 rpm durante 30 minutos, aproximadamente. De seguida, aplicou-se uma fina camada de cada uma das formulações preparadas em PET. O filme da formulação F3.1 foi curado na estufa, a 80 °C, durante 30 minutos e de seguida a 130 °C durante 15 minutos. Foram também preparados dois filmes de cada formulação de controlo, sendo submetidos separadamente a dois ciclos de cura distintos. O primeiro consistia em cura térmica na estufa, a 80 °C, durante 60 minutos, seguido de 130 °C, durante 10 minutos. Os restantes filmes foram curados na estufa, a 130 °C, durante 10 minutos.

Verificou-se que as condições de cura testadas não eram as mais adequadas, uma vez que os filmes obtidos apresentavam alguns defeitos na sua superfície. Dado que as formulações em estudo são dispersões aquosas, foi necessário reformular o ciclo de cura atendendo a que o ponto de ebulição da água é 100 °C, tendo esta começado a evaporar quando a temperatura de cura foi alterada de 80 °C para 130 °C. O rápido aquecimento do material e consequente evaporação da água podem ser responsáveis pelos defeitos visíveis na superfície destes filmes.

Como já foi referido, de acordo com a especificação técnica relativa ao agente reticulante utilizado, sabe-se que os grupos isocianatos bloqueados que o constituem são desbloqueados para uma temperatura próxima de 150 °C. Uma vez que os filmes de controlo submetidos às condições de cura anteriormente descritas apresentam defeitos para uma temperatura de

130 °C, concluiu-se que seria necessário alterar o ciclo de temperaturas da cura térmica. Neste seguimento, foram novamente ajustadas as condições de cura para as novas formulações, com inclusão de α -celulose e cortiça.

Antes de proceder à incorporação da cortiça nas formulações foi realizada uma análise granulométrica, de forma a conhecer o tamanho de partícula da amostra de cortiça utilizada. Com este estudo preliminar verificou-se um diâmetro médio de partícula de 400 μm . As formulações preparadas encontram-se descritas na Tabela 7.

Tabela 7 - Formulações de PU aditivadas com α -celulose e cortiça.

ID	α -celulose		Cortiça		Cellosize (g)	Meikanate TP-10 (g)	Impranil® DLN-SD (g)	Impranil® DLH (g)	IGEPAI® CO-630 (g)
	(g)	(% m/V)	(g)	(% m/V)					
F01_M	0,5	2,5	-	-	2,0	1,56	14,0	1,60	0,1
F02_M	1,0	5,0	-	-	2,0	1,56	14,0	1,60	
F03_M	2,0	10,0	-	-	2,0	1,56	14,0	1,60	
F04_M	3,0	15,0	-	-	2,0	1,56	14,0	1,60	
F01_CM	-	-	0,5	2,5	2,0	1,56	14,0	1,60	0,3
F02_CM	-	-	1,0	5,0	2,0	1,56	14,0	1,60	
F03_CM	-	-	2,0	10,0	2,0	1,56	14,0	1,60	
F04_CM	-	-	3,0	15,0	2,0	1,56	14,0	1,60	

As formulações foram agitadas de forma magnética a 200 rpm por 15 minutos e, de seguida, foram preparados os respetivos filmes por raclagem, com uma espessura húmida de 400 μm . O ciclo de cura consistiu num aquecimento lento do material, até 80 °C durante 5 minutos, elevando de seguida a temperatura para 120 °C, permanecendo neste estágio por 5 minutos, o que permite uma evaporação lenta e gradual da água. Por fim, para assegurar a ação do agente reticulante, a temperatura foi incrementada para 150 °C tendo o filme permanecido a essa temperatura durante 5 minutos.

Desta forma, os filmes obtidos não apresentam os defeitos observados anteriormente. Contudo, verifica-se que estes filmes apresentam uma dispersão pouco uniforme dos materiais de base renovável, α -celulose e cortiça, ainda que tenha sido adicionado o agente dispersante IGEPAI® CO-630.

4.2.2 Preparação de formulações com base em dispersões de PU comerciais aditivadas com materiais de base renovável

Na preparação das formulações de poliuretano aditivadas com materiais de base renovável foram consideradas as conclusões retiradas anteriormente no que respeita ao ciclo de cura.

Os agentes reticulantes usados foram o Meikanate TP-10 ou o Imprafix® 2794 XP, que irão auxiliar a reticulação entre as cadeias do polímero e os aditivos, uma vez que estes contêm

grupos isocianato bloqueados, e que são ativados a temperaturas de cura diferentes, a 150 e 120 °C, respetivamente.

As formulações com base nas dispersões de PU comerciais aditivadas com materiais de base renovável, usando como agente reticulante o *Imprafix® 2794 XP* encontram-se apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Formulações com base em dispersões de PU comerciais aditivadas com α -celulose e cortiça, contendo *Imprafix® 2794 XP*.

ID	α -celulose		Cortiça		Cellosize (g)	Imprafix® 2794 XP (g)	Impranil® DLN-SD (g)	Impranil ® DLH (g)	IGEPA® CO-630 (g)
	(g)	(% m/V)	(g)	(% m/V)					
Controlo_F00	-		-		10,0	9,0	60,0	30,0	-
Controlo_F01	-		-		10,0	-	60,0	30,0	
F01_lx	2,5	2,5	-		10,0	9,0	60,0	30,0	0,2
F02_lx	5,0	5	-		10,0	9,0	60,0	30,0	
F03_lx	7,5	7,5	-		10,0	9,0	60,0	30,0	
F04_lx	10,0	10	-		10,0	9,0	60,0	30,0	
F01_Clx	-		2,5	2,5	10,0	9,0	60,0	30,0	0,6
F02_Clx	-		5,0	5	10,0	9,0	60,0	30,0	
F03_Clx	-		7,5	7,5	10,0	9,0	60,0	30,0	
F04_Clx	-		10,0	10	10,0	9,0	60,0	30,0	

Foram preparadas formulações análogas às anteriores, usando como agente reticulante o *Meikanate TP-10*. Estas formulações são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Formulações com base em dispersões de PU comerciais aditivadas α -celulose e cortiça, contendo *Meikanate TP-10*.

ID	α -celulose		Cortiça		Cellosize (g)	Meikanate TP-10 (g)	Impranil DLN-SD (g)	Impranil DLH (g)	IGEPA® CO-630 (g)
	(g)	(% m/V)	(g)	(% m/V)					
Controlo_F02	-		-		10,0	9,0	60,0	30,0	-
F01_M-2	2,5	2,5	-		10,0	9,0	60,0	30,0	0,2
F02_M-2	5,0	5	-		10,0	9,0	60,0	30,0	
F03_M-2	7,5	7,5	-		10,0	9,0	60,0	30,0	
F04_M-2	10,0	10	-		10,0	9,0	60,0	30,0	
F01_CM-2	-		2,5	2,5	10,0	9,0	60,0	30,0	0,6
F02_CM-2	-		5,0	5	10,0	9,0	60,0	30,0	
F03_CM-2	-		7,5	7,5	10,0	9,0	60,0	30,0	
F04_CM-2	-		10,0	10	10,0	9,0	60,0	30,0	

Os aditivos de base renovável, α -celulose e cortiça, foram introduzidos em percentagens entre 2,5 % e 10 %.

Dado que na preparação das formulações descritas na Tabela 7 se verificou uma dispersão insuficiente dos materiais de base renovável, considerou-se que a adição de agente dispersante por si só não era suficiente, tendo sido usado um agitador mecânico com vista a obter uma mistura mais homogénea. Este sistema permite o ajuste do número de rotações por

minuto da pá de agitação, o que se revelou fundamental na preparação das formulações com maiores quantidades de aditivos. O tempo de agitação para cada formulação foi de, aproximadamente, 40 minutos enquanto a velocidade de rotação variou entre 160 rpm e 500 rpm.

A amostra de cortiça utilizada possui um diâmetro médio de partícula inferior relativamente à amostra usada no estudo das condições de cura (secção 4.2.1), com a finalidade de melhorar a distribuição e incorporação deste material na formulação polimérica de base. Por análise do tamanho de partículas verificou-se que o diâmetro médio de partícula de cortiça é igual a 76 μm .

Os filmes correspondentes às formulações acima descritas foram preparados por raclagem, com uma espessura húmida de 400 μm . Os filmes das formulações descritas na Tabela 8 foram submetidos a cura térmica, na estufa, em três fases de cura: a 80 °C durante 5 minutos, 100 °C durante 5 minutos e 120 °C por 5 minutos. Por sua vez, os filmes das formulações apresentadas na Tabela 9 foram curados na estufa, a 80 °C durante 5 minutos, 120 °C durante 5 minutos e 150 °C por 5 minutos.

As imagens relativas aos filmes preparados encontram-se representadas no Anexo A. Com base na observação direta realizada aos filmes preparados, é possível verificar que, visualmente, os filmes que apresentam melhor qualidade, no balanço entre a percentagem de aditivo, o aspeto final e a sua fragilidade ao serem manuseados, foram os filmes obtidos com uma percentagem máxima de 5 % de aditivo. Uma vez que se verificou que esta foi a quantidade máxima de aditivo que foi possível incorporar, foi seleccionada para a continuação dos testes.

4.2.2.1 Viscosimetria

Foi avaliada a viscosidade das formulações de controlo e das formulações aditivadas com 5 % de α -celulose e 5 % de cortiça, uma vez que estas foram as formulações seleccionadas, conforme explicado anteriormente. Os resultados dos ensaios realizados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Viscosidade das formulações seleccionadas.

ID	Viscosidade (cP)
Controlo_F00	1066
Controlo_F01	2828
Controlo_F02	1288
F02_Ix	5346
F02_CIx	15 181
F02_M-2	9295
F02_CM-2	31 651

Os resultados obtidos demonstram que as formulações de controlo são as que possuem menor viscosidade e que a inclusão de aditivos promove o aumento da viscosidade. Da comparação dos resultados obtidos para os dois aditivos em estudo verificou-se que as formulações com inclusão de cortiça são mais viscosas, relativamente às formulações aditivadas com α -celulose. No caso das formulações aditivadas, em termos do agente reticulante usado, para a mesma percentagem de aditivação, verifica-se que as formulações em que o agente reticulante utilizado é o *Meikanate TP-10* possuem viscosidade mais elevada.

O aumento da viscosidade, e o consequente aumento da resistência à agitação, de uma formulação levam à necessidade de aumentar a velocidade de rotação das pás do agitador mecânico, para garantir uma agitação e dispersão das materiais renováveis adequadas. Este processo leva a uma maior incorporação de bolhas de ar na formulação promovendo uma menor qualidade nos filmes obtidos.

4.2.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Os filmes das formulações preparadas foram analisados por FTIR-ATR, com a finalidade de os caracterizar quimicamente. Foram recolhidas duas amostras de cada filme, em zonas distintas, onde se verifica maior e menor dispersão do material de base renovável na matriz polimérica, não se observando diferenças significativas, tendo sido considerado apenas um dos espectros para a análise.

Na Figura 9 encontra-se representado o espectro FTIR-ATR relativo aos filmes das formulações de controlo. Apesar de o espectro ter sido recolhido para o controlo contendo *Meikanate TP-10* como agente reticulante, este apresentava muito ruído e não era comparável com os restantes controlos, pelo que não é aqui apresentado e discutido.

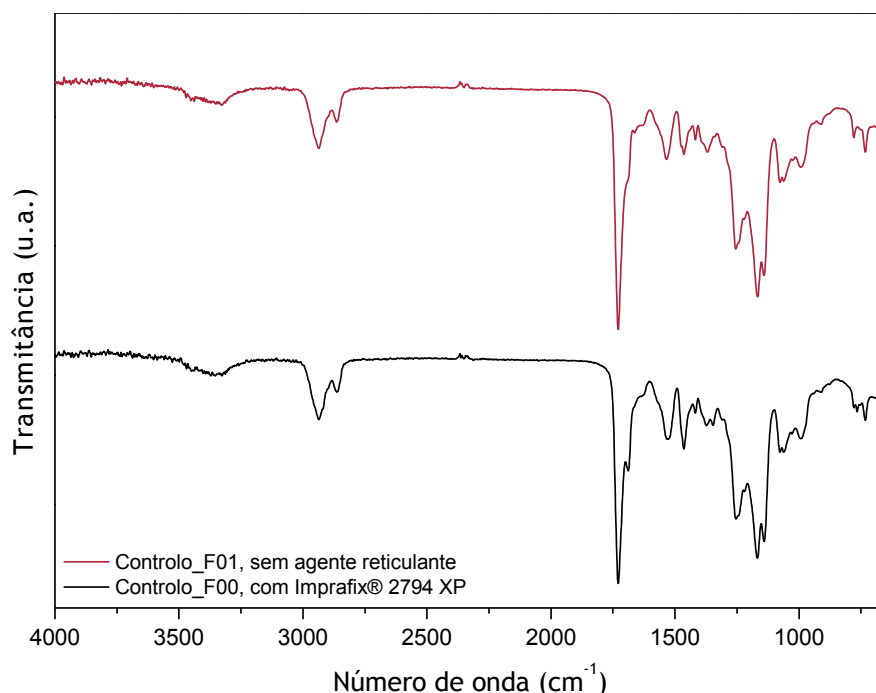


Figura 9 - Espectros de FTIR-ATR das formulações de controlo.

Pela análise do espectro é possível identificar bandas vibracionais características dos grupos carbonilo do grupo uretano, a um número de onda de 1700 cm^{-1} . No entanto, é visível, para o Controlo_F00, um pico de fraca intensidade sobreposto nesta banda, para o mesmo número de onda, que pode estar associado à presença de grupos isocianato terminais contidos no agente reticulante, desbloqueados durante o processo de cura.

Para um número de onda de 3300 cm^{-1} identifica-se uma banda larga característica da vibração de alongamento do grupo hidroxilo, devido às moléculas de água que podem ainda estar presentes nos filmes após a cura, uma vez que são usadas dispersões de PU de base aquosa. Pode ainda observar-se uma banda de absorção correspondente à vibração de alongamento C-H característica de grupos alquilo, no intervalo de 2800 a 2900 cm^{-1} . Finalmente, para números de onda próximos dos 1100 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} identificam-se as vibrações de alongamento C-O, N-H e C-N, respetivamente.

A Figura 10 e Figura 11 representam os espectros FTIR-ATR dos filmes das formulações em que o agente reticulante usado foi o *Imprafix® 2794 XP* e o *Meikanate TP-10*, respetivamente, aditivadas a 5 % com α -celulose e cortiça. Foram recolhidos espectros para todas as amostras preparadas, contudo não foram visíveis diferenças significativas entre eles. Assim, foram selecionados apenas os espectros relativos aos filmes das formulações contendo 5 % dos aditivos, apresentados na Figura 10 e Figura 11. Os espectros FTIR-ATR registados para as restantes amostras encontram-se no Anexo B.

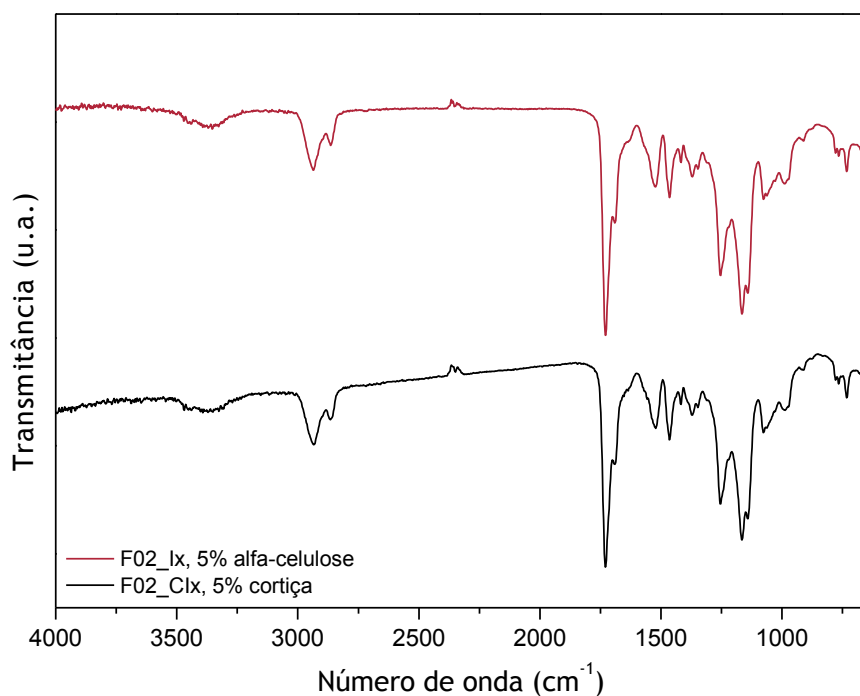


Figura 10 - Espectros de FTIR-ATR dos filmes das formulações contendo *Imprafix*® 2794 XP.

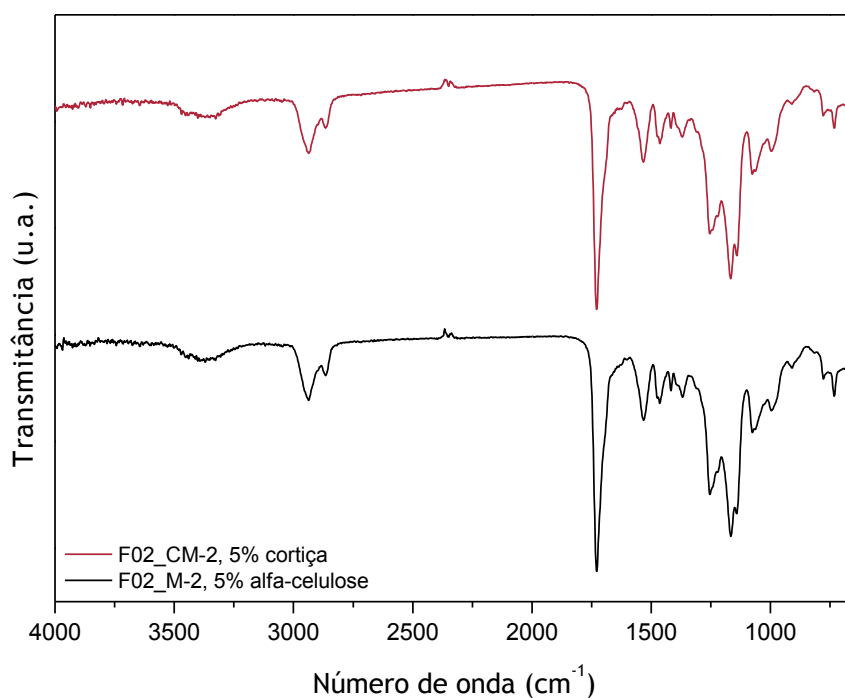


Figura 11 - Espectros de FTIR-ATR dos filmes das formulações contendo *Meikanate* TP-10.

Pela análise dos espectros apresentados nas Figura 10 e Figura 11 é possível verificar as bandas já descritas para os filmes das formulações de controlo, características da vibração de alongamento dos grupos carbonilo, hidroxilo, alquilo e ligações C-N e C-O, para números de onda de 1700 cm⁻¹, 3300 cm⁻¹, 2800-2900 cm⁻¹, 1200 cm⁻¹ e 1100 cm⁻¹, respetivamente. Os materiais de base renovável com que estas formulações são aditivadas apresentam grupos hidroxilo na sua estrutura molecular, podendo ligar-se ao polímero de base poliuretano, por ação do agente reticulante. As bandas relativas aos aditivos poderão estar sobrepostas com as

vibrações identificadas a números de onda entre os 3300 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} . Verifica-se ainda uma banda, em todos os espectros apresentados, para um número de onda de 2400 cm^{-1} , devida à vibração das ligações da molécula de dióxido de carbono atmosférico, que poderá advir do facto das amostras não estarem totalmente em contacto com a superfície do detetor no decorrer da análise.

Os filmes das formulações preparadas com *Meikanate TP-10* e com *Imprafix® 2794 XP* apresentam bandas de absorção para números de onda idênticos. Contudo, verifica-se, nos filmes cujas formulações incluem o *Imprafix® 2794 XP*, para um número de onda de 1700 cm^{-1} , um pico de intensidade fraca contido nesta banda, que poderá dever-se a uma vibração específica do *Imprafix® 2794 XP*, que não está presente nos restantes espectros mas que é, contudo, observado no espectro controlo contendo esse agente reticulante (Controlo_F00). Dado que se trata de um produto comercial, e não havendo acesso à sua composição detalhada, não é possível identificar especificamente a ligação que origina esta vibração.

4.2.2.3 Microscopia Ótica

A análise à escala microscópica dos filmes preparados permitiu avaliar as suas características que não são visíveis macroscopicamente. Foram analisadas amostras dos filmes das formulações aditivadas com 2,5 % e 5 % dos materiais de base renovável, contendo cada um dos agentes reticulantes utilizados. Os filmes das formulações com 7,5 % e 10 % de materiais de base renovável não foram considerados nesta análise uma vez que não se verificou uma incorporação uniforme desses materiais (Anexo A).

Os ensaios com luz refletida e transmitida permitiram avaliar a superfície do material e o seio da sua matriz, respetivamente. Foram feitos ensaios ao lado em contacto com o substrato onde o filme foi aplicado (lado inferior), bem como ao lado sua superfície (lado superior).

Na Figura 12 são apresentadas as imagens obtidas por microscópio ótico, com luz refletida, permitindo avaliar a uniformidade da superfície dos filmes selecionados. Uma vez que não foram verificadas diferenças entre a superfície dos filmes contendo *Meikanate TP-10* e *Imprafix® 2794 XP*, foi apresentado apenas um dos casos, como exemplo.

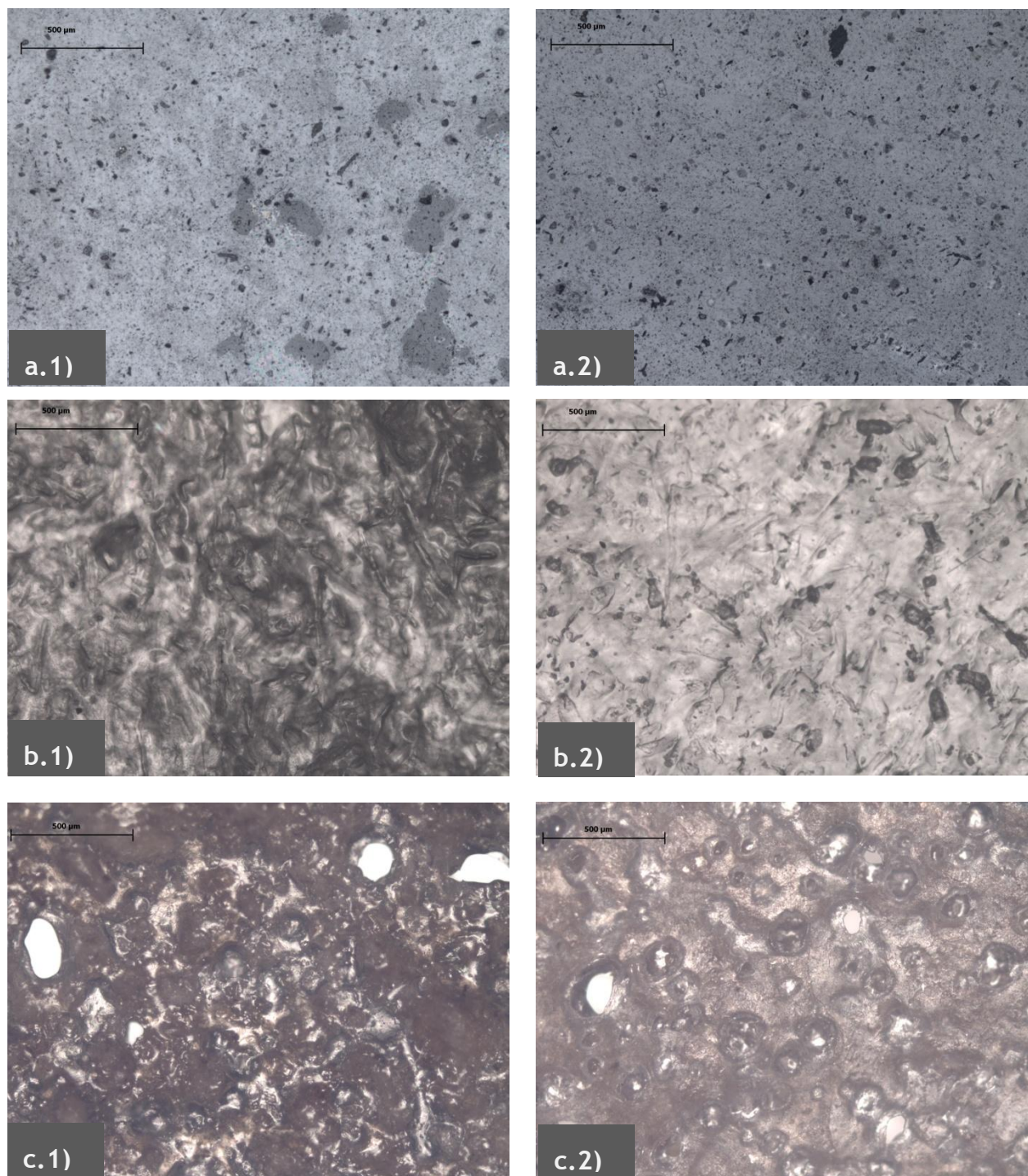


Figura 12 - Análise em microscópio ótico, com luz refletida, da superfície dos filmes: **a.1)** Controlo_F00, lado superior; **a.2)** Controlo_F00, lado inferior; **b.1)** F02_Ix, lado superior; **b.2)** F02_Ix, lado inferior; **c.1)** F02_Clx, lado superior; **c.2)** F02_Clx, lado superior.

Na análise à Figura 12 é possível comparar os filmes das formulações de controlo (a.1, a.2) com os filmes das formulações aditivadas com α -celulose (b.1, b.2) e cortiça (c.1, c.2), respetivamente. As imagens relativas ao filme da formulação de controlo permitem verificar a sua homogeneidade e a ausência de defeitos, sendo apenas visíveis partículas que podem ter depositado na sua superfície após o filme ter sido preparado. São também observadas algumas “bolsas” de ar decorrentes do mau contacto entre o filme e a lâmina de vidro, aquando da análise.

Em relação à superfície dos filmes aditivados, é possível verificar que não apresenta porosidade para a ampliação utilizada. As amostras aditivas apresentam algum relevo devido à presença dos materiais de base renovável na matriz do polímero. É possível também identificar, nos filmes das formulações aditivadas com cortiça (c.1 e c.2), alguns defeitos na superfície (bolhas), devido à agitação mecânica utilizada durante a sua preparação.

De seguida foi feita a análise do interior dos filmes, com luz transmitida. A Figura 13 apresenta as imagens obtidas relativamente a dois filmes das formulações de controlo.

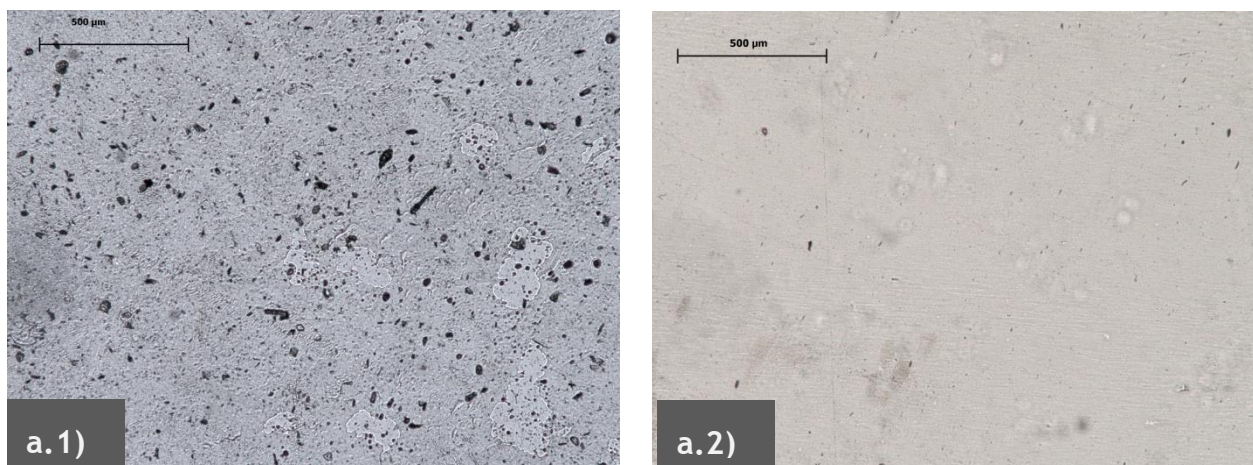


Figura 13 - Análise em microscópio ótico, com luz transmitida, do interior dos filmes: **a.1)** Controlo_F01, sem agente reticulante; **a.2)** Controlo_F02, contendo *Meikanate TP-10*.

Verifica-se uma conformidade entre a superfície dos controlos e o seu interior. É possível concluir que a adição de agente reticulante não influencia as características morfológicas do material, não sendo visível separação de fases.

Na Figura 14 e Figura 15 podem observar-se as imagens adquiridas relativamente aos filmes das formulações aditivadas com os agentes reticulantes *Meikanate TP-10* e *Imprafix® 2794 XP*, respetivamente.

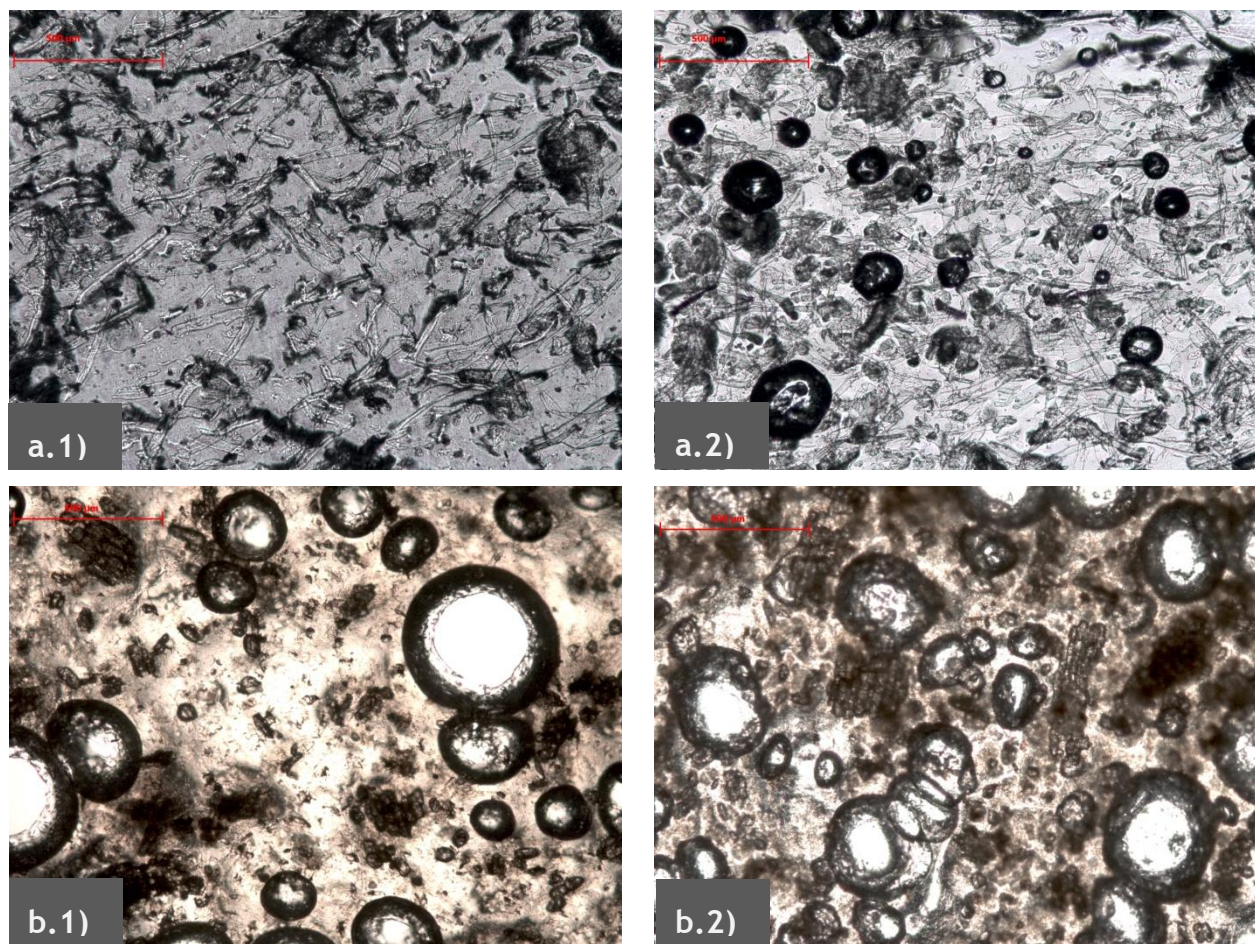


Figura 14 - Análise em microscópio ótico, com luz transmitida, do interior dos filmes contendo *Meikanate TP-10*:
a.1) F01_CM-2, com 2,5 % α -celulose; a.2) F02_CM-2, com 5 % de α -celulose; b.1) F01_CM-2, com 2,5 % de cortiça;
b.2) F02_CM-2, com 5 % de cortiça.

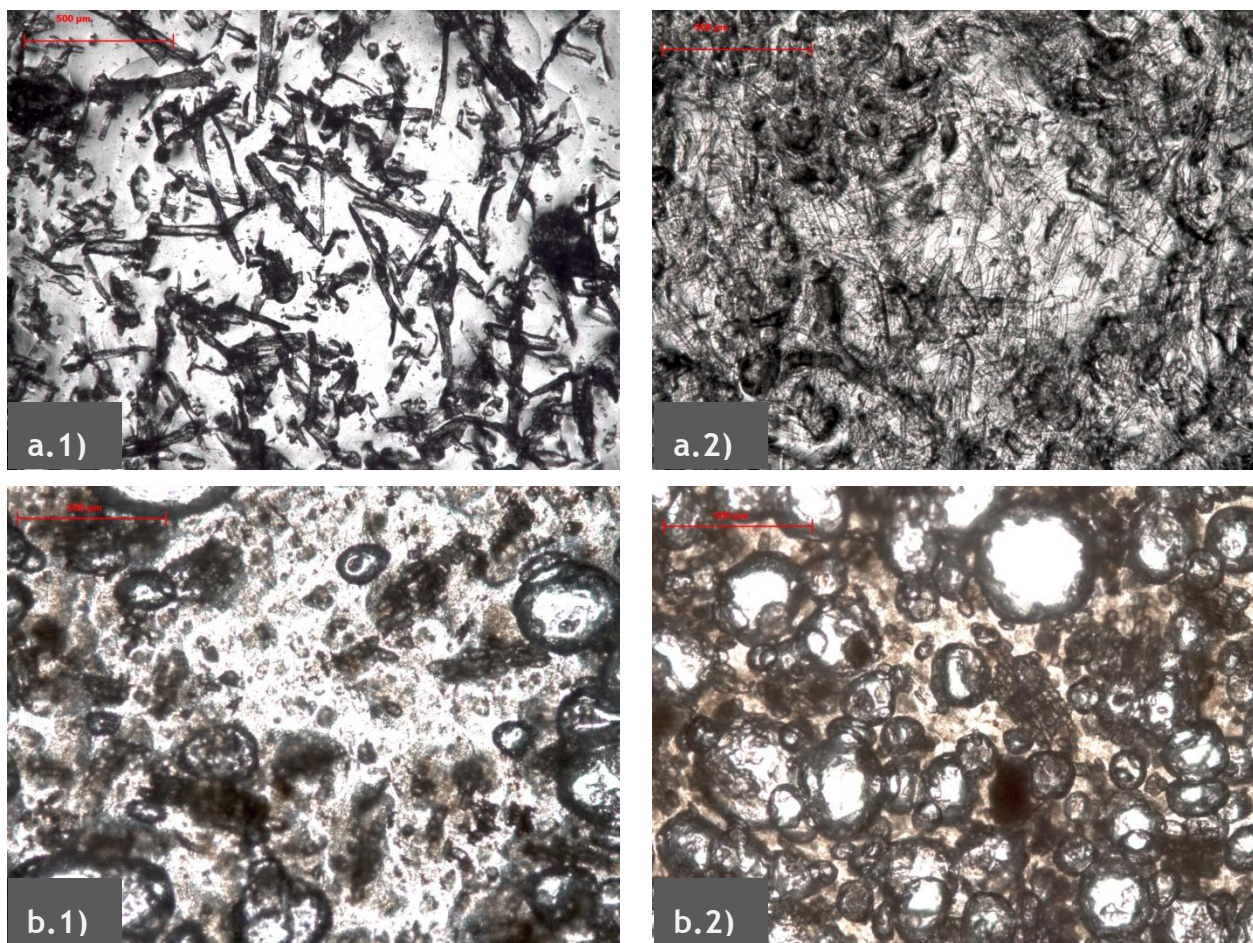


Figura 15 - Análise em microscópio ótico, com luz transmitida, do interior dos filmes contendo *Imprafix® 2794 XP*: a.1) F01_Ix, com 2,5 % α -celulose; a.2) F02_Ix, com 5 % de α -celulose; b.1) F01_Clx, com 2,5 % de cortiça; b.2) F02_Clx, com 5 % de cortiça.

De uma forma geral, são observadas algumas semelhanças entre os filmes obtidos a partir de formulações com os diferentes agentes reticulantes. A dispersão, tanto da α -celulose (a.1, a.2) como da cortiça (b.1, b.2), revelou-se eficiente, não se observando zonas contendo aglomerados destes materiais (zonas mais escuras/compactas).

É também importante denotar o efeito que tem a agitação mecânica na aparência final do filme. Verificou-se que os filmes apresentam defeitos (bolhas), nomeadamente aqueles cujas formulações apresentavam viscosidades superiores, promovidas pela agitação utilizada durante o processo de preparação. O aumento da viscosidade das formulações levou à necessidade de aumentar a velocidade de rotação de agitação, tendo isto conduzindo consequentemente, à incorporação de bolhas de ar, não só na superfície, mas em todo o conteúdo da formulação. Uma vez que estas formulações são mais densas e viscosas, é também difícil libertar o ar incorporado durante a agitação. Este defeito é visível sobretudo nas formulações aditivadas com cortiça, podendo também isto estar relacionado com as propriedades intrínsecas do material de base renovável que é utilizado.

4.2.2.4 Termogravimetria

As análises de termogravimetria (ver Figura 16) permitiram verificar as perdas de massa com o aumento de temperatura, para as amostras de controlo e para amostras dos filmes das formulações aditivadas com 5 % de α -celulose e cortiça contendo *Imprafix*® 2794 XP, de forma a avaliar a sua estabilidade térmica.

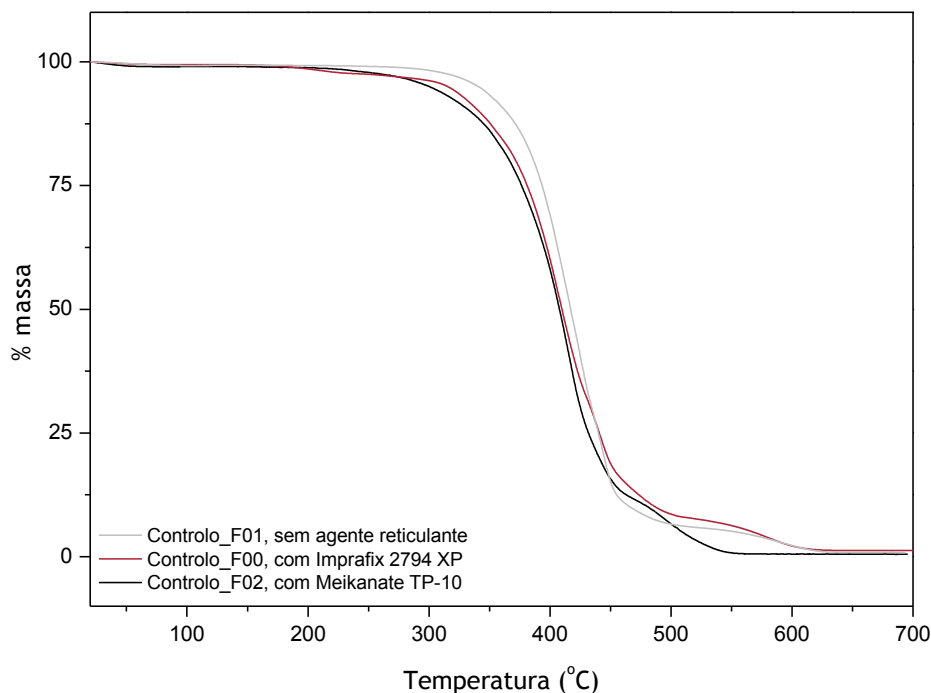


Figura 16 - Termogramas obtidos com a análise dos filmes das formulações de controlo.

A amostra do Controlo_F01 apresenta duas zonas de degradação mais evidentes, a primeira entre 376 e 453 °C, e a segunda entre 561 e 623 °C. Na primeira zona, 87 % da massa da amostra inicial é degradada e, no final do ensaio, a 700 °C, o resíduo corresponde a 0,9 % da massa inicial.

Relativamente às amostras do Controlo_F00 e Controlo_F02, estas apresentam igualmente duas zonas de degradação. O Controlo_F02 perde 83 % da massa inicial, na primeira zona de degradação, entre os 361 e os 437 °C, e mais 10 % entre os 478 e os 542 °C. Em suma, no final do ensaio, resta um resíduo de 0,5 % da massa inicial da amostra analisada.

Finalmente, observa-se que no intervalo de temperaturas entre 365 e 489 °C, a amostra do Controlo_F00 perde 86 % da sua massa inicial. Adicionalmente, 5 % da amostra é degradada entre os 551 e 606 °C, restando um resíduo final de 1,2 % da massa inicial da amostra.

Das curvas representadas na Figura 16 conclui-se que os materiais analisados são termicamente estáveis até cerca de 200 °C. O controlo preparado sem adição de agente reticulante (Controlo_F01) sofre degradação térmica para temperaturas mais elevadas, sendo por isso termicamente mais estável.

Adicionalmente, é também visível que, de entre os controlos preparados com os agentes reticulantes, o *Imprafix*® 2794 XP confere uma maior estabilidade térmica relativamente ao *Meikanate TP-10*, principalmente para temperaturas superiores a 500 °C. Por essa razão, para análise das formulações aditivas com α -celulose e cortiça, foram considerados apenas os filmes que incluem o *Imprafix*® 2794 XP. As amostras dos filmes analisados de seguida referem-se ainda a uma percentagem de incorporação de materiais renováveis de 5 %, uma vez que o objetivo do presente trabalho passa por incorporar a maior quantidade possível destes aditivos.

Na Figura 17 são apresentadas as curvas de TGA que permitem verificar a degradação térmica das amostras aditivadas com α -celulose e cortiça e reticuladas pelo *Imprafix*® 2794 XP.

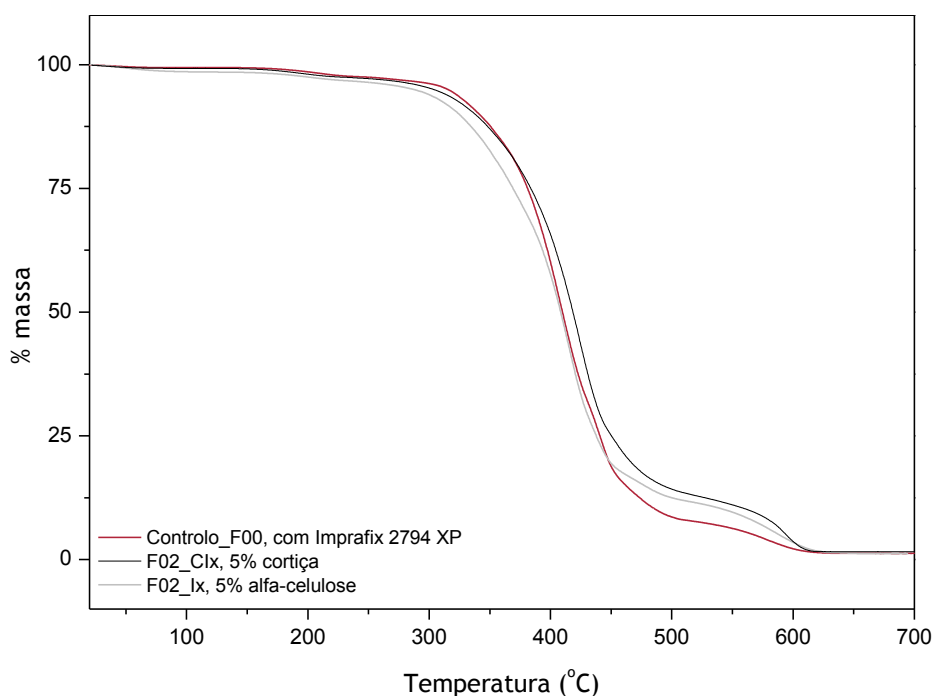


Figura 17 - Termogramas obtidos com a análise dos filmes das formulações aditivadas com α -celulose e cortiça, contendo *Imprafix*® 2794 XP.

Observa-se na curva de TGA relativa à amostra aditivada com cortiça (F02_Clx), que 76 % da massa inicial é degradada entre 376 e 451 °C, perdendo a amostra a maior parte dos seus componentes. A segunda zona de degradação observa-se entre 574 e 607 °C quando 8 % da massa inicial de amostra é perdida. No final do ensaio, a 700 °C, permanece um resíduo de 1,6 %. Também a amostra aditivada com α -celulose apresenta duas zonas de degradação mais evidentes, a primeira entre 322 e 440 °C, e a segunda entre 554 e 614 °C. Verifica-se que a amostra perde 75 % da sua massa inicial na primeira fase de degradação, e 8 % na segunda. Resta, no final do ensaio, um resíduo de 1,2 %.

Analisando, em simultâneo, todas as curvas TGA da Figura 17, é possível concluir que, os filmes preparados a partir de formulações aditivadas com materiais de base renovável são termicamente estáveis até uma temperatura de 200 °C, aproximadamente. A partir desta temperatura e até 400 °C, verifica-se um comportamento idêntico entre a amostra aditivada

com cortiça e a formulação de base, ao contrário da formulação aditivada com α -celulose que é menos estável termicamente.

Para temperaturas superiores a 450 °C, os filmes das formulações aditivadas com α -celulose e cortiça, demonstram-se termicamente mais estáveis, sendo visível que, até 600 °C, a perda de massa é menos gradual e acontece para temperaturas mais elevadas, relativamente ao controlo analisado. Uma vez que, a nível de formulação, os filmes F02_Ix e F02_CIx, diferem do Controlo_F00 apenas na aditivação com materiais de base renovável, é possível concluir que o comportamento térmico destas é influenciado positivamente pela sua aditivação.

4.2.2.5 Análise Dinâmica Mecânica

Na sequência dos resultados obtidos na análise termogravimétrica foram avaliados por DMA os filmes relativos às formulações aditivadas com α -celulose e cortiça nas quais o agente reticulante usado foi o *Imprafix® 2794 XP* e às formulações de controlo F00 e F02. Esta análise permite obter informação sobre as propriedades térmicas e mecânicas dos filmes preparados.

Os ensaios foram realizados num intervalo de temperaturas de -40 a 150 °C contudo verificou-se que a amostra do Controlo_F01 (sem reticulante) não suporta as condições do ensaio que levaram à fusão deste material, o que pode por em causa o funcionamento do equipamento de análise. Os resultados desta análise foram, por isso, inconclusivos e, neste sentido, não foram considerados para estudo.

Segundo as fichas técnicas relativas às dispersões de PU utilizadas, o módulo máximo do *Impranil® DLH* é de 5 MPa e do *Impranil® DLN-SD* é de 2 MPa (Bayer, 2014). Apesar de estes serem valores de referência, sem informação sobre se este é um valor absoluto ou específico para uma dada temperatura, será comparado o módulo elástico dos filmes preparados com aditivação de α -celulose e cortiça, com o módulo dos filmes preparados a partir das formulações de controlo.

Na Figura 18 e na Figura 19 são apresentadas as curvas relativas aos ensaios DMA realizados para os filmes das formulações de controlo e dos filmes com *Imprafix® 2794 XP* contendo 5 % de aditivos respetivamente.

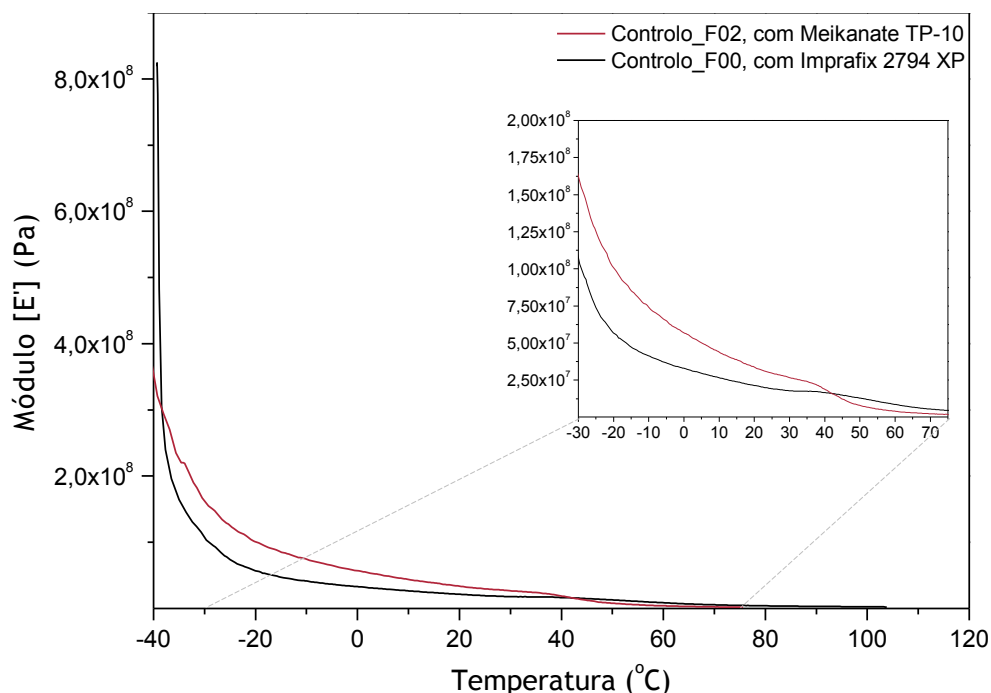


Figura 18 - Variação do módulo em função da temperatura dos filmes das formulações de controle F00 e F02.

A comparação das curvas de DMA para os filmes obtidos a partir das formulações de controle contendo *Imprafix*® 2794 XP e *Meikanate TP-10* (Figura 18) permite verificar que as formulações contendo *Meikanate TP-10* correspondem a filmes com um módulo elástico mais elevado, o que poderá ser indicativo de uma maior rigidez destes filmes. Como é visível na ampliação da Figura 18, no intervalo de temperaturas de -30 e 75 $^{\circ}\text{C}$, os filmes das formulações contendo *Imprafix*® 2794 XP (Controlo_F00) apresentam um módulo elástico compreendido entre 103 GPa e 4,7 GPa. Por sua vez, os filmes das formulações contendo *Meikanate TP-10* (Controlo_F02) apresentam, para o mesmo intervalo de temperaturas, um módulo elástico entre 155 GPa e 2,4 GPa.

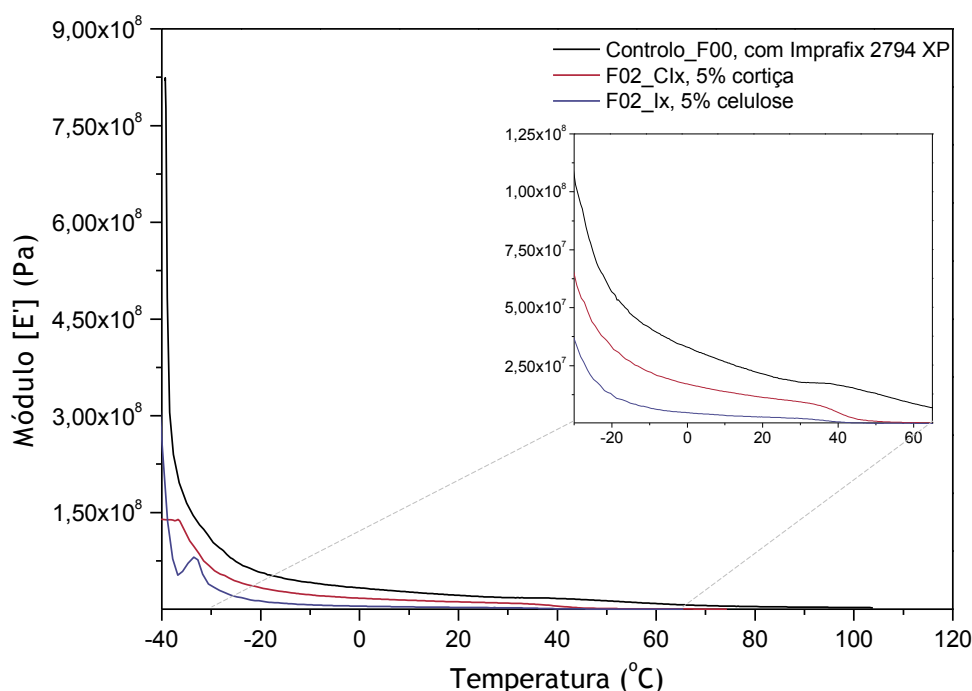


Figura 19 - Variação do módulo em função da temperatura, para os filmes das formulações aditivadas com α -celulose e cortiça, contendo *Imprafix*® 2794 XP.

A análise da Figura 19 permite verificar que a aditivação das formulações com α -celulose leva à diminuição do módulo elástico dos filmes, comparativamente ao filme de controlo, o que poderá ser indicativo de uma maior flexibilidade. A ampliação das curvas apresentadas na Figura 19, no intervalo de temperaturas entre -30 e 65 °C, permite verificar que o filme da formulação aditivada com α -celulose apresenta um módulo elástico entre 34 GPa e 2×10^{-2} GPa.

Conforme revisto na literatura, os compostos derivados de celulose são utilizados para reforço da matriz de polímeros, pelo que seria esperado que a inclusão de α -celulose nas formulações preparadas levasse ao seu reforço, o que não se verificou nesta análise (Gironès, Espinach, Pellicer, Tresserras, Alcalà, & Mutjé, 2013; Haghighat, Khorasani, & Zadhoush, 2007).

O filme correspondente à formulação aditivada com cortiça possui um módulo elástico com valores compreendidos entre 60 GPa e 0,3 GPa. Relativamente a este, a análise permite concluir que o módulo elástico do filme é superior àquele aditivado com α -celulose, pelo que os filmes aditivados com cortiça são mais rígidos que os análogos aditivados com α -celulose. Contudo, quando comparado com o filme da formulação de controlo, constata-se que o módulo elástico do filme com inclusão de cortiça é inferior.

Verificou-se por esta análise uma diminuição das propriedades mecânicas dos filmes das formulações aditivadas com materiais de base renovável, que poderá estar relacionado com defeitos observados nos filmes preparados, nomeadamente a existência de bolhas e a dispersão dos aditivos, como anteriormente discutido na secção 4.2.2.3.

4.2.2.6 Calorimetria Diferencial de Varrimento

Os filmes obtidos a partir das formulações de controlo foram caracterizados por calorimetria diferencial de varrimento. Conforme já foi referido anteriormente, o primeiro aquecimento realizado nos ensaios permite eliminar a história térmica do material, pelo que esta curva não é considerada para análise.

São apresentadas na Figura 20 as curvas relativas ao Controlo_F00 (contendo *Imprafix® 2794 XP*), ao Controlo_F01 (sem agente reticulante) e ao Controlo_F02 (contendo *Meikanate TP-10*).

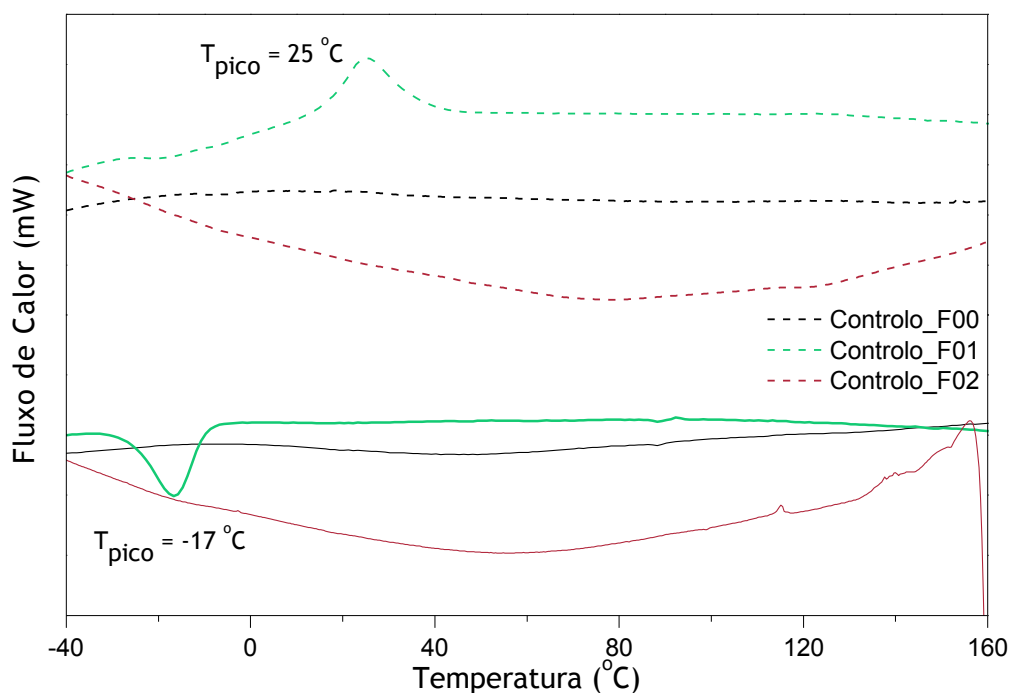


Figura 20 - Variação do fluxo de calor em função da temperatura para os filmes das formulações de controlo. As curvas a tracejado correspondem ao segundo aquecimento, e a cheio correspondem à fase de arrefecimento.

São identificados dois picos nas curvas de DSC para o Controlo_F01 (sem agente reticulante). O pico exotérmico na fase de arrefecimento ocorre para uma temperatura de -17 °C , enquanto o pico endotérmico na fase de segundo aquecimento é observado para uma temperatura de 25 °C . Contudo, em ambos os controlos que incluem agente reticulante, não é verificado qualquer fenómeno térmico, pelo que se pode concluir que a cura térmica destes filmes é completa, assim como a sua reticulação.

5 Conclusões

O principal objetivo do presente trabalho foca o desenvolvimento de formulações de base poliuretano para revestimentos/filmes poliméricos flexíveis com inclusão de materiais de base renovável. A inclusão de aditivos de base renovável visa a obtenção de materiais com propriedades semelhantes ou melhoradas, em termos térmicos e mecânicos, relativamente aos revestimentos já existentes.

Foram adotadas duas abordagens distintas no desenvolvimento do projeto proposto. A primeira delas passava pela síntese de um poliuretano enquanto a segunda abordagem se centrou no desenvolvimento de formulações com base em dispersões aquosas de poliuretano comerciais. As formulações desenvolvidas foram posteriormente aditivadas com os materiais de base renovável selecionados: α -celulose e cortiça.

Em relação à primeira abordagem, foi realizado um estudo de otimização da síntese de um poliuretano. Posteriormente procedeu-se à sua aditivação com α -celulose. A percentagem de incorporação máxima foi de 5 %. Das análises efetuadas pode concluir-se que a estabilidade térmica deste material permite a sua aplicação num processo com temperaturas até aos 250 °C.

No que concerne à segunda abordagem, foram inicialmente preparadas formulações para estudar as condições mais adequadas à cura do filme, tendo em conta os componentes usados. Este estudo permitiu desenvolver um método de cura térmica que possibilitou a obtenção de revestimentos sem defeitos decorrentes desta fase. Paralelamente, foi estudada a influência do uso de diferentes agentes reticulantes.

Foi possível, através do método utilizado, preparar filmes flexíveis com a incorporação de materiais de base renovável. A percentagem máxima de incorporação destes materiais foi 5 %, verificando-se que, acima desta percentagem, não era possível obter filmes individualizados e com propriedades mecânicas apreciáveis. As formulações aditivadas apresentam uma viscosidade muito elevada, sendo dificultada a dispersão dos materiais de base renovável, o que compromete a sua correta aplicação.

Os resultados obtidos com as análises térmicas e mecânicas dos filmes preparados permitiram concluir que os aditivos de base renovável não alteram de forma significativa as propriedades do polímero base. Adicionalmente, os materiais aditivados com cortiça e α -celulose são estáveis termicamente até uma temperatura de 200 °C, o que permite a sua aplicação em processos industriais convencionais.

5.1 Objetivos Realizados

De uma forma geral o objetivo previamente definido para este trabalho foi cumprido, uma vez que foi possível preparar formulações poliméricas, por duas abordagens distintas, com inclusão de materiais de base renovável e obtenção de filmes flexíveis.

Em relação ao desenvolvimento de formulações com base em dispersões de PU comerciais, foi possível aditivá-los com diferentes materiais e em diferentes percentagens (2,5 % e 5 % de α -celulose e cortiça) e preparar os respetivos revestimentos/filmes. O estudo das condições de cura térmica das formulações preparadas permitiu minimizar a ocorrência de defeitos na superfície, visíveis macroscopicamente.

Uma vez preparados os revestimentos, foi possível caracterizá-los em termos das suas propriedades térmicas, mecânicas, morfológicas e físico-químicas. Relativamente às propriedades térmicas, foi possível verificar a sua estabilidade térmica até uma temperatura de 250 °C (no caso da primeira abordagem) e 200 °C (no caso da segunda abordagem). Esta característica possibilita a sua aplicação segundo os processos industriais convencionais.

5.2 Limitações e Trabalho Futuro

Relativamente aos revestimentos preparados a partir do PU sintetizado e, posteriormente aditivado, a principal dificuldade foi o facto de, após o ciclo de cura, não ser possível obter um filme que permitisse a sua fácil manipulação e análise. Assim propõe-se uma otimização da formulação e percentagens dos componentes utilizados para a síntese, bem como um estudo mais aprofundado do processo e método de aditivação, podendo ser testada a possibilidade de inclusão de outros aditivos para além dos materiais de base renovável, como, por exemplo, um agente reticulante. Além disso, consoante os componentes escolhidos para a síntese, é importante um estudo das condições de cura para este tipo de formulações. Sugere-se, para obtenção de filmes consolidados, a aplicação destes revestimentos, por exemplo, a substratos têxteis que permita manipulá-los mais facilmente.

Relativamente às formulações de base renovável desenvolvidas com base em dispersões de PU comerciais, a principal dificuldade residiu na incorporação de ar no momento da homogeneização, por agitação mecânica, das formulações preparadas. Este passo revela-se limitante uma vez que os filmes obtidos apresentam defeitos, o põe em causa a qualidade mecânica dos revestimentos obtidos. Possíveis soluções podem passar pelo estudo da inclusão na formulação de agentes anti-espuma e agentes dispersantes eficientes, de forma a garantir a ausência de defeitos nos filmes. Outro complemento a esta solução será a introdução de um passo de desgaseificação da formulação, por centrifugação, ou passagem de uma corrente contínua de azoto de forma a eliminar as bolhas de ar incorporadas. A resolução destes

problemas poderá permitir o aumento da quantidade de materiais de base renovável a incorporar nas formulações.

Referências

- Amorim. (2014). *A Cortiça - Características*. Obtido em novembro de 2014, de <http://www.amorim.com/a-cortica/caracteristicas/>
- Anand, A., Kulkarni, R. D., & Gite, V. V. (2012). Preparation and properties of eco-friendly two pack PU coatings based on renewable source (sorbitol) and its property improvement by nano ZnO. *Progress in Organic Coatings* , 74 (4), 764-767.
- Auad, M. L., Richardson, T., Orts, W. J., Medeiros, E. S., Mattoso, L. H., Mosiewicki, M. A., et al. (2011). Polyaniline-modified cellulose nanofibrils as reinforcement of a smart polyurethane. *Polymer International* , 60 (5), 743-750.
- BASF. (2014). *BASF Polyurethanes Europe*. Obtido em novembro de 2014, de <http://www.polyurethanes.basf.de/pu/solutions/en/system/startpage/index>
- Bayer. (2014). *Coatings, Adhesives & Specialties - Raw Materials for Coatings*. Obtido em dezembro de 2014, de http://www.impranil.com/bms/db-rsc/bms_rsc_cas.nsf/id/COEN_Products_by_Trade_name?open&line=Impranil%C2%AE
- Bayer. (2014). *Products - ACCLAIM*. Obtido em novembro de 2014, de <http://www.polyurethanes.bayer.com/Products/ACCLAIM.aspx>
- Bayer. (2014). *Products - Desmodur*. Obtido em novembro de 2014, de <http://www.polyurethanes.bayer.com/Products/DESMODUR>
- Bock, M. (2001). *Polyurethanes for Coatings*. Hannover, Germany: Curt R. Vincentz Verlag.
- Challa, G. (1993). *Polymer Chemistry - An Introduction*. Hemel Hempstead, UK: Ellis Horwood.
- Chattopadhyay, D. K., & Raju, K. V. (2007). Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Progress in Polimer Science* , 32 (3), 352-418.
- CreaFill Fibers Corp. (2014). *CreaMix and CreaTech*. Obtido em dezembro de 2014, de <http://www.creafill.com/en/industrial.php>
- Dow. (2014). *Dow Polyurethanes - Products*. Obtido em novembro de 2014, de <http://www.dow.com/polyurethane/products/>
- Dow. (2014). *Safety Data Sheets*. Obtido em outubro de 2014, de <http://www.dow.com/webapps/msds/MSDSResults.aspx?TPName=isocyanate&Country=PT>
- DuPont. (2007). *Products - Materials*. Obtido em novembro de 2014, de http://www2.dupont.com/Renewably_Sourced_Materials/en_US/materials.html

EasyChem. (2013). *Production of Materials - Biomass Research*. Obtido em Novembro de 2014, de <http://www.easychem.com.au/production-of-materials/biomass-research/condensation-polymerisation>

Evtiouguina, M., Barros, A. M., Cruz-Pinto, J. J., Neto, C. P., Belgacem, N., Pavier, C., et al. (2000). The oxypropylation of cork residues: preliminary results. *Bioresource Technology* , 73 (2), 187-189.

Ferreira, R., Garcia, H., Sousa, A. F., Freire, C. S., Silvestre, A. J., Rebelo, L. P., et al. (2013). Isolation of suberin from birch outer bark and cork using ionic liquids: A new source of macromonomers. *Industrial Crops and Products* , 44 (0), 520-527.

Floros, M., Hojabri, L., Abraham, E., Jose, J., Thomas, S., Pothan, L., et al. (2012). Enhancement of thermal stability, strength and extensibility of lipid-based polyurethanes with cellulose-based nanofibers. *Polymer Degradation and Stability* , 97 (10), 1970-1978.

Gironès, J., Espinach, F. X., Pellicer, N., Tresserras, J., Alcalà, M., & Mutjé, P. (2013). High-Performance-Tensile-Strength Alpha-Grass Reinforced Starch-Based Fully Biodegradable Composites. *BioResources* , 8 (4), 6121-6135.

Guo, A., Demydov, D., Zhang, W., & Petrovic, Z. S. (2002). Polyols and Polyurethanes from Hydroformylation of Soybean Oil. *Journal of Polymers and the Environment* , 10 (1-2), 49-52.

Hager, S. H., Knight, J. E., Helma, G. F., & Argento, B. J. (1997). Polyether polyols suitable for flexible polyurethane foam prepared by co-initiation of aqueous solutions of solid polyhydroxyl initiators, *Patente N.º 5,652,279*. US.

Haghighat, M., Khorasani, S. N., & Zadhoush, A. (2007). Filler-rubber interactions in α -cellulose-filled styrene butadiene rubber composites. *Polymer Composites* , 28 (6), 748-754.

Huang, K. S., Chen, S. W., Lu, L. A., & Min, R. R. (2007). Synthesis, Properties and Applications of Polyurethane/Carboxymethyl Cellulose Blended Polymers. I. Compatibility of the PU/CMC Blended Polymer. *Cellulose Chemistry and Technology* , 41 (2-3), 113-117.

ISOPA. (2014). *Driving With Polyurethanes*. Obtido em novembro de 2014, de http://www.polyurethanes.org/uploads/documents/driving_with_pu.pdf

ISOPA. (2014). *Polyurethanes Applications*. Obtido em novembro de 2014, de <http://www.isopa.org/isopa/index.php?page=polyurethanes-applications>

Jalilian, M., Yeganeh, H., & Haghighi, M. N. (2010). Preparation and Characterization of Polyurethane Electrical Insulating Coatings Derived From Novel Soybean Oil-based Polyol. *Polymers Advanced Technologies* , 21 (2), 118-127.

- Kathalewar, M., Sabnis, A., & D'Mello, D. (2014). Isocyanate free polyurethanes from new CNSL based bis-cyclic carbonate and its application in coatings. *European Polymer Journal* , 57, 99-108.
- Kathalewar, M., Sabnis, A., & D'Melo, D. (2014). Polyurethane Coatings Prepared From CNSL Based Polyols: Synthesis, Characterization and Properties. *Progress in Organic Coatings* , 77 (3), 616-626.
- Khelifa, F., Habibi, Y., Benard, F., & Dubois, P. (2012). Effect of cellulosic nanowhiskers on the performances of epoxidized acrylic copolymers. *Journal of Materials Chemistry* , 22 (38), 20520-20528.
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindstrom, T., Ankerfors, M., Gray, D., et al. (2011). Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie* , 50 (24), 5438-5466.
- Kurth, T. M., Kurth, R. A., Turner, R. B., & Kreifels, L. P. (2009). Method of producing a bio-based carpet material, *Patente N.º US 2009/0223620 A1*. US.
- Labeltechnology. (2013). *Flexible Packaging*. Obtido em novembro de 2014, de <http://www.labeltech.com/flexible-packaging/>
- Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., & Bras, J. (2012). Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate Polymers* , 90 (2), 735-764.
- Li, X., Li, D., Xu, L., Wang, Y., & Lin, D. (2012). Optically transparent nanocomposite based on cellulose nanofibers from newspapers and polyurethane. *Applied Mechanics and Materials*, 174-177 (1), 905-911.
- Mannari, V. M., & Massingill, J. L. (2006). Two-Component High-Solid Polyurethane Coating Systems Based on Soy Polyols. *Journal of Coatings Technology and Research* , 3 (2), 151-157.
- MarketsandMarkets. (Julho de 2011). *Market Reports*. Obtido em dezembro de 2014, de <http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/mdi-tdi-polyurethane-market-381.html>
- Miller, L. I. (1975). Coating composition for flexible substrates, *Patente N.º 4,020,216*. US.
- Missoum, K., Belgacem, M. N., & Bras, J. (2013). Nanofibrillated Cellulose Surface Modification : A Review. *Materials* , 6 (5), 1745-1766.
- Mohanty, A. K., Misra, M., & Drzal, L. T. (2005). *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. Florida, USA: CRC Press.
- Nanotech Industries. (2014). *Technologies - Green Polyurethane*. Obtido em outubro de 2014, de <http://www.nanotechindustriesinc.com/GPU.php>

- Peters, J. M. (1970). Studies of Isocyanate Toxicity. *Proceedings of the Royal Society of Medicine* , 63 (4), 372-375.
- Phillips, J. S., Brown, D. W., Bean, W., & Sigler, D. H. (2000). Method for retrofitting a surface of a house or building, *Patente N.º 6,442,912 B1*. US.
- Rashmi, B. J., Rusu, D., Prashantha, K., Lacrampe, M.-F., & Krawczak, P. (2013). Development of bio-based thermoplastic polyurethanes formulations using corn-derived chain extender for reactive rotational molding. *eXPRESS Polymer Letters* , 7 (10), 852-862.
- Rollprint. (4 de novembro de 2014). Rollprint Introduces New, High-barrier Flexible Film for Pharmaceutical Applications. Illinois, US.
- Ruseckaite, R. A., & Jiménez, A. (2011). Additives in Biopolymers: Analysis by Chromatographic Techniques. In *Encyclopedia of Chromatography* (2ª ed., pp. 8-12). Taylor&Francis.
- Seydibeyoglu, M. O., & Oksman, K. (2007). Novel Nanocomposites Based on Polyurethane and Micro Fibrillated Cellulose. *Composites Science and Technology* , 68 (3-4), 908-914.
- Seymour, R. B., & Kauffman, G. B. (1992). Polyurethanes: A Class of Modern Versatile Materials. *Journal of Chemical Education* , 69 (11), 909-910.
- She, Y., Zhang, H., Song, S., Lang, Q., & Pu, J. (2013). Preparation and characterization of waterborne polyurethane modified by nanocrystalline cellulose. *BioResources* , 8 (2), 2594-2603.
- Sigma-Aldrich. (2014). *Products - N,N-Dimethylformamide*. Obtido em dezembro de 2014, de <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/227056?lang=pt®ion=PT>
- Sonnenschein, M. F., & Wendt, B. L. (2013). Design and formulation of soybean oil derived flexible polyurethane foams and their underlying polymer structure/property relationships. *Polymer* , 54 (10), 2511-2520.
- Tetra Pak. (2014). *Packages - Chilled packages - Tetra Rex*. Obtido em novembro de 2014, de <http://www.tetrapak.com/packages/chilled-packages/tetra-rex>
- Trainham, J. A. (2006). Flexible polymer coating and coated flexible substrates, *Patente N.º 2007/0020463 A1*. US.
- World Paint & Coatings Industry Association. (5 de Janeiro de 2014). *World's Top ten Paints Companies 2013 Annual Report*. Obtido em Outubro de 2014, de <http://www.wpcia.org/news/World's%20Top%20ten%20Paints%20Companies%202013%20Annual%20Report.html>

Yona, A. M., Budija, F., Kutnar, A., Pavlic, M., Pori, P., Tavzes, C., et al. (2014). Production of biomaterials from cork: Liquefaction in polyhydric alcohols at moderate temperatures. *Industrial Crops and Products* , 54 (0), 296-301.

Zhou, C., & Wu, Q. (2012). Recent Development in Applications of Cellulose Nanocrystals for Advanced Polymer-Based Nanocomposites by Novel Fabrication Strategies. In S. Neralla, *Nanocrystals - Synthesis, Characterization and Applications* (pp. 103-120).

Anexo A - Imagens das amostras dos filmes aditivados obtidos

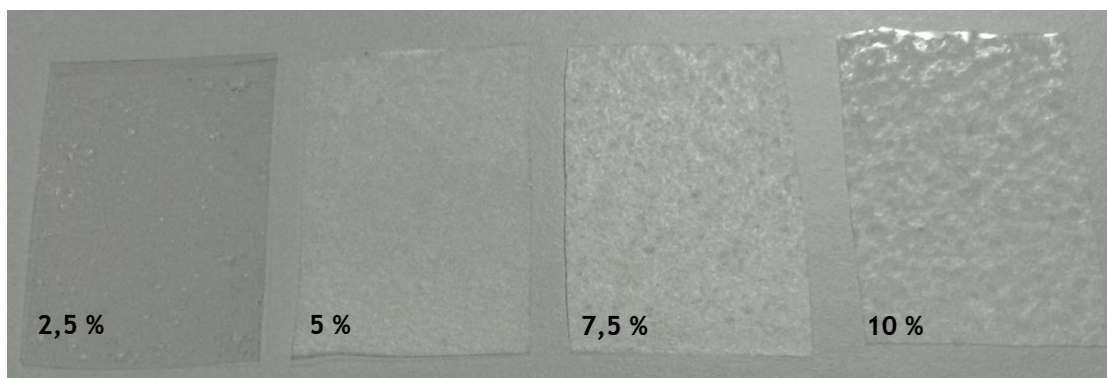


Figura 21 - Amostras dos filmes das formulações aditivadas com α -celulose (2,5 % a 10 %), contendo *Imprafix® 2794 XP*.

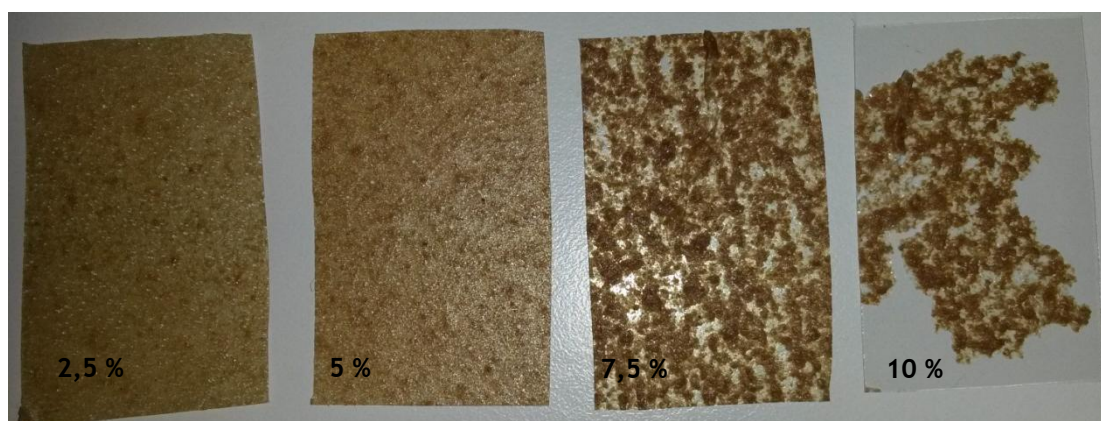


Figura 22 - Amostras dos filmes das formulações aditivadas com cortiça (2,5 % a 10 %), contendo *Imprafix® 2794 XP*.

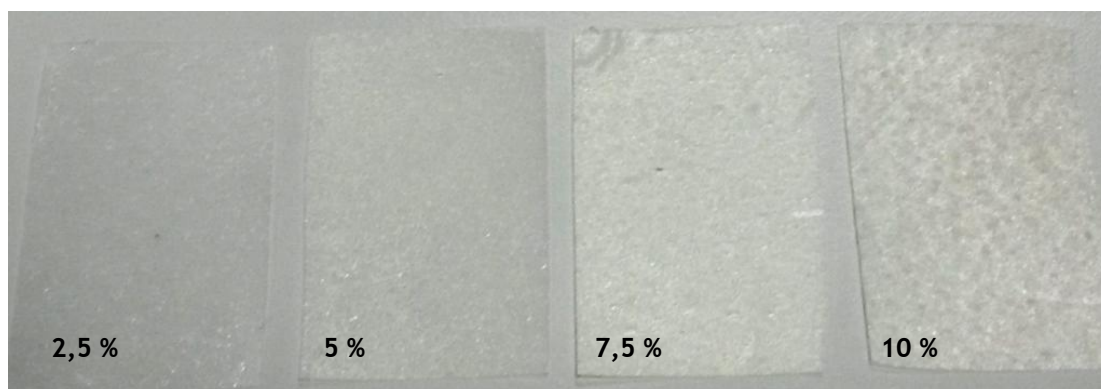


Figura 23 - Amostras dos filmes das formulações aditivadas com α -celulose (2,5 % a 10 %), contendo *Meikanate TP-10*.

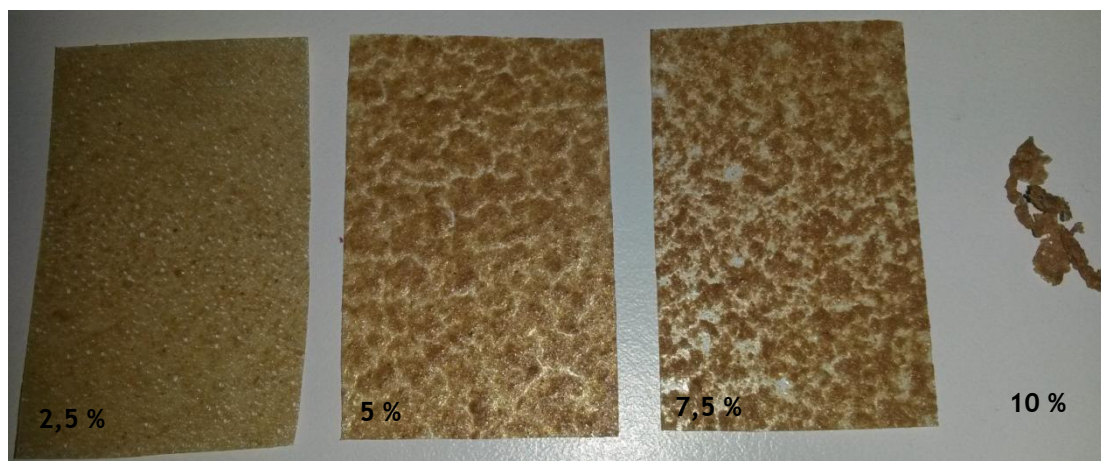


Figura 24 - Amostras dos filmes das formulações aditivadas com cortiça (2,5 % a 10 %), contendo *Meikanate TP-10*.



Figura 25 - Filme preparado a partir do PU sintetizado, aditivado com α -celulose (5 %) (PUR3_05).

Anexo B - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Encontram-se abaixo representados os espectros de FTIR-ATR das amostras dos revestimentos preparados a partir das formulações com base em dispersões de poliuretano comerciais, com inclusão de materiais de base renovável.

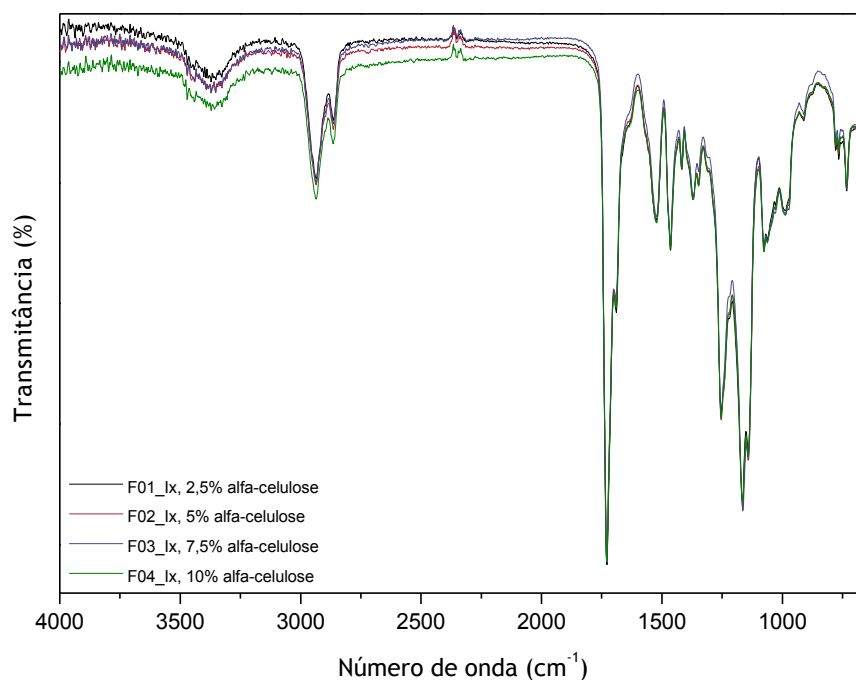


Figura 26 - Espectros de FTIR-ATR dos filmes das formulações aditivadas com α -celulose, contendo *Imprafix® 2794 XP*.

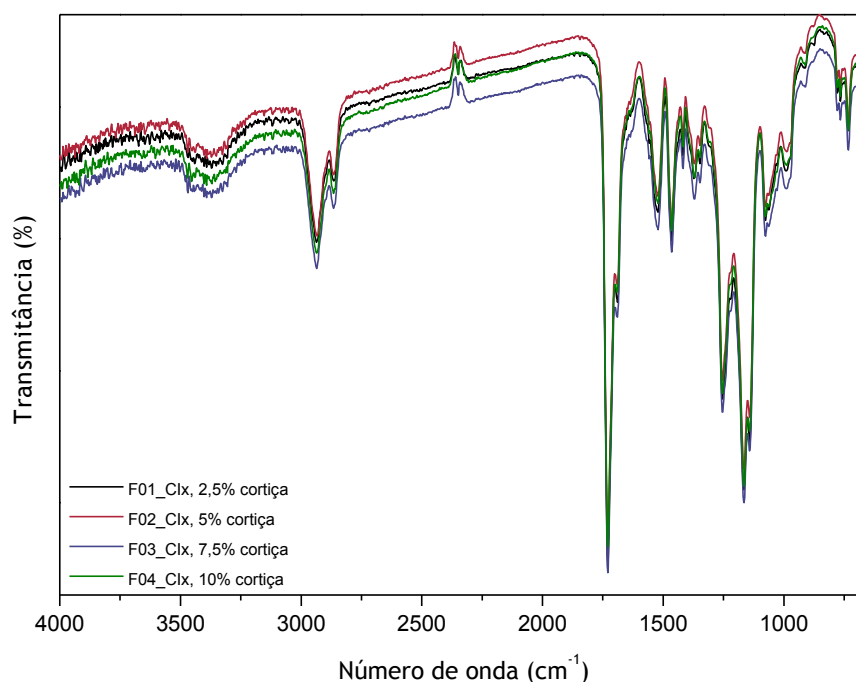


Figura 27 - Espectros de FTIR-ATR dos filmes das formulações aditivadas com cortiça, contendo *Imprafix® 2794 XP*.

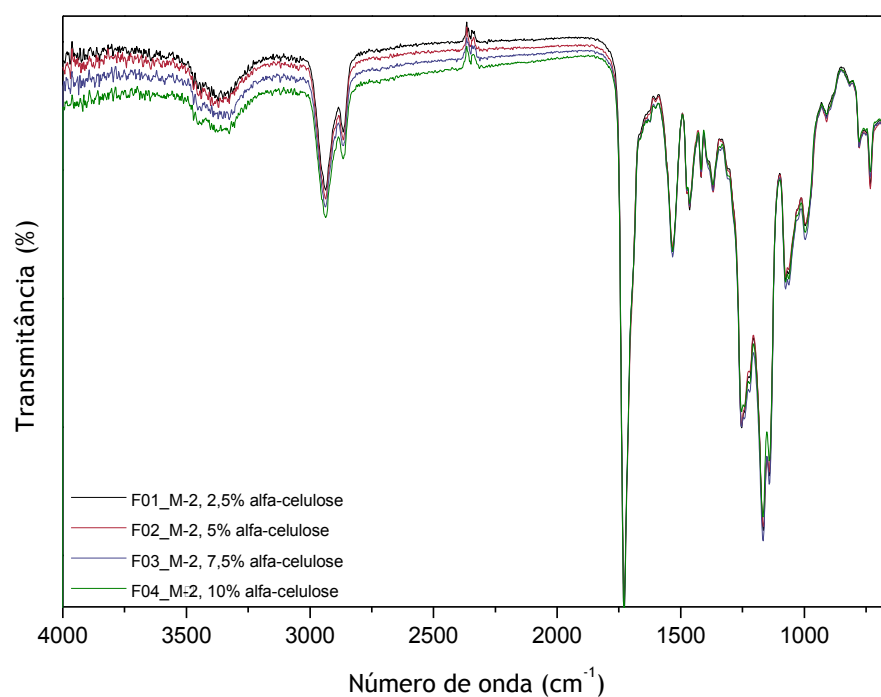


Figura 28 - Espectros de FTIR-ATR dos filmes das formulações aditivadas com α -celulose, contendo *Meikanate TP-10*.

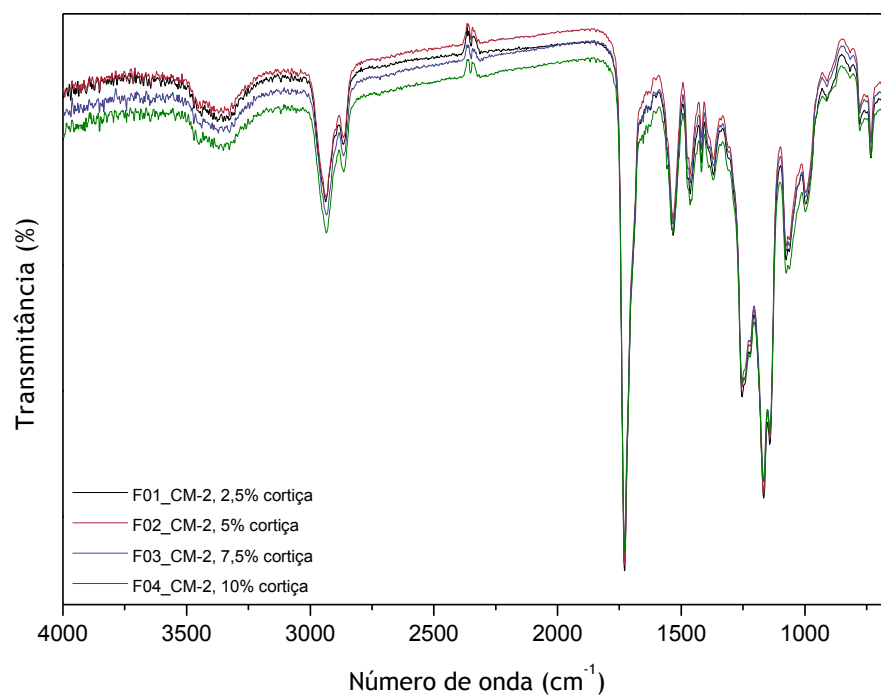


Figura 29 - Espectros de FTIR-ATR dos filmes das formulações aditivadas com cortiça, contendo *Meikanate TP-10*.